ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG IN ZÜRICH, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN KARLSRUHE, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN 'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

DREIUNDSIEBZIGSTER BAND

MIT 115 FIGUREN UND 1 TAFEL IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1910

Inhalt des dreiundsiebzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 24. Mai 1910.

Heft 2.

Ausgegeben am 31. Mai 1910.

212719

Heft 3.

Ausgegeben am 17. Juni 1910.

Bücherschau.

Heft 4.

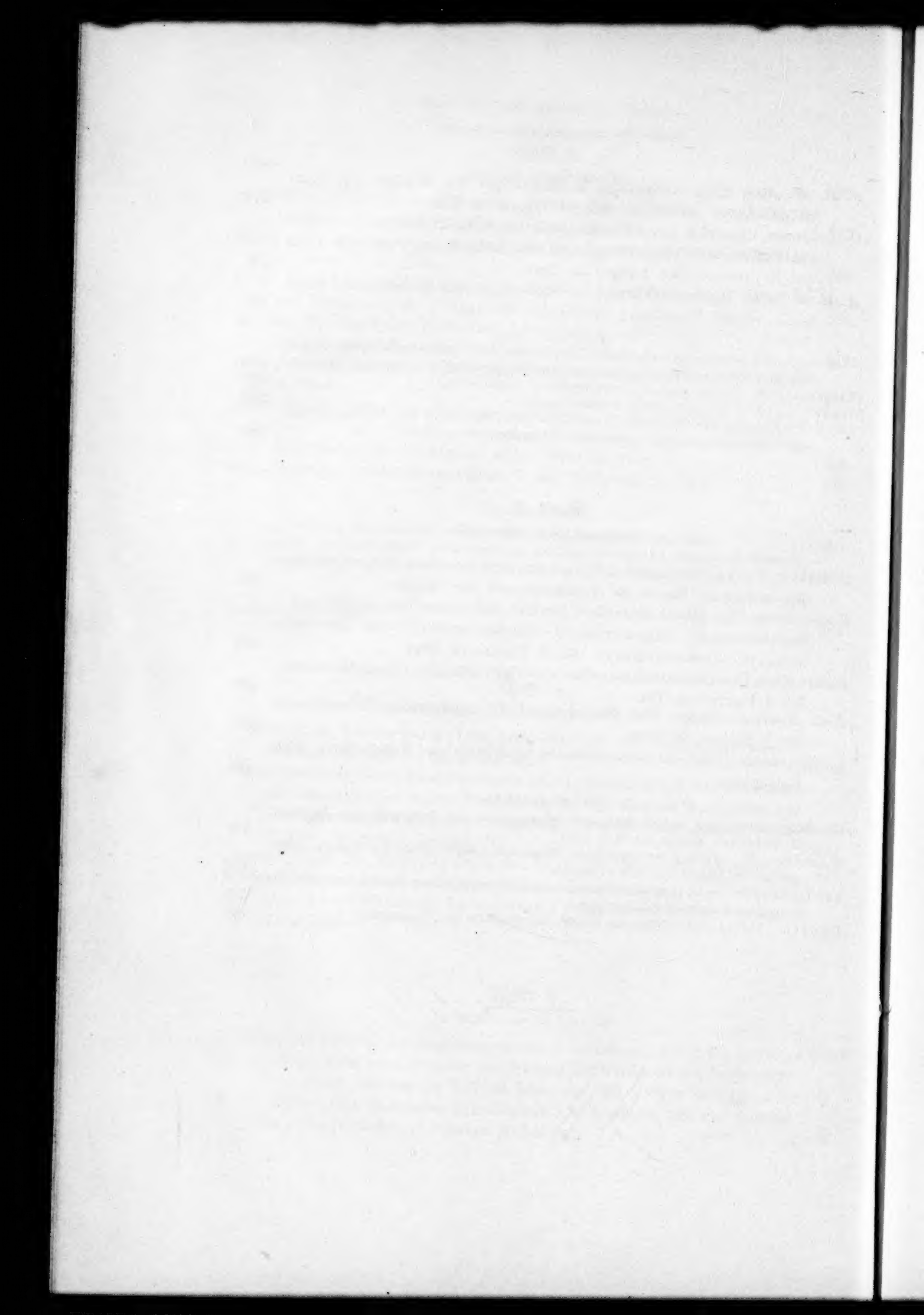
Ausgegeben am 28. Juni 1910.

Heft 5.

Ausgegeben am 12. Juli 1910.

Heft 6.

Ausgegeben am 2. August 1910.



Die Hydrolyse von Ammoniumacetat und die Ionisation von Wasser bei hohen Temperaturen.

Von

A. A. Noyes, Yogoro Kato und **R. B. Sosman**[1]).

(Eingegangen am 17. 12. 09.)

Inhalt:

1. Umriss der Untersuchung.

In einer vor sechs Jahren veröffentlichten Abhandlung[2]) aus diesem Laboratorium ist ein Apparat und eine Methode beschrieben worden, mit deren Hilfe genaue Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wässeriger Lösungen bei Temperaturen bis zu 306° ausgeführt werden konnten. In einer zweiten Abhandlung[3]) wurden die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen an wässerigen Lösungen verschiedener Salze, Basen und Säuren mitgeteilt und die Ionisationsbeziehungen dieser Stoffe erörtert. Der Zweck der in dieser Abhandlung zu beschreibenden Untersuchung war das Studium einer andern Erscheinung — derjenigen der hydrolytischen Spaltung von Salzen in freie Säure und Base — durch Messung der Leitfähigkeitsänderung, die durch Zusatz eines Überschusses der schwachen Säure oder Base bewirkt wird. Da der Hydrolysegrad von dem Ionisationsgrad des Wassers abhängt, so kann letztere wichtige Grösse aus ersterer berechnet werden, wenn die Kenntnis der Hydrolyse durch die Kenntnis der Ionisation der in Frage kommenden Säure und Base vervollständigt wird. In dieser Untersuchung sind

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 313 (1903).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 335 (1909).

Messungen über die Hydrolyse von Ammoniumacetat und über die Ionisation von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure bei Temperaturen von 100, 156, 218 und 306° angestellt worden.

Die zur Bestimmung der Hydrolyse benutzte Methode ist dem Prinzip nach die zuerst von Walker[1]) und später in genauerer Gestalt von Bredig[2]) beschriebene. Sie beruht auf der Messung der Leitfähigkeitsänderung, welche dadurch hervorgebracht wird, dass man zu der Salzlösung, in der sich das Salz teilweise hydrolysiert vorfindet, eine genügende Menge der wenig ionisierten Säure oder Base hinzufügt, um die Hydrolyse merklich zurückzudrängen, und auf der Berechnung des Hydrolysegrades aus der durch verschiedene Mengen von zugesetzter Säure oder Base hervorgebrachten Änderung. In diesem Falle war es möglich, die Hydrolyse durch Zusatz eines Überschusses sowohl der Säure wie der Base zu vermindern, da beide nur wenig leitende Flüssigkeiten sind, und in diesem Falle tritt eine Leitfähigkeitszunahme auf, welche fast genau der Leitfähigkeit der neuen Ammoniumacetatmenge entspricht, die aus der ursprünglich vorhandenen freien Säure und Base gebildet wird.

Die Berechnung der Ionisationskonstante von Wasser aus der Hydrolyse des Salzes erfordert, wie angegeben, die Kenntnis der Ionisationskonstanten der Säure und der Base. Die Bestimmung der erstern Grösse schliesst daher Messungen der Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen von Lösungen der folgenden Stoffe in sich: Ammoniumacetat, Ammoniumacetat mit verschiedenen Zusätzen von Ammoniumhydroxyd und von Essigsäure, Ammoniumhydroxyd, Essigsäure, Ammoniumchlorid, Natriumacetat, Natriumchlorid, Natriumhydroxyd und Salzsäure. Messungen mit verdünnten Lösungen der letzten fünf Stoffe sind erforderlich, um die äquivalente Leitfähigkeit bei der Konzentration Null von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure berechnen zu können. Die Resultate solcher Messungen mit den letzten drei Substanzen sind in dieser Zeitschrift früher veröffentlicht worden. Die Zahlen für Ammoniumchlorid und Natriumacetat werden in dieser Abhandlung angegeben werden.

2. Apparat und Verfahren.

Das benutzte Leitfähigkeitsgefäss glich dem früher beschriebenen[3]). Es bestand aus einer mit Platin ausgekleideten Stahlbombe, durch deren Boden eine Platinelektrode ging. Letztere war von der Bombe dadurch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 333 (1889).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 214 (1894).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 325—331 (1903).

isoliert, dass sie von einem Quarzzylinder gestützt wurde oder in einem Quarzbecher enthalten war. Die Methode bei der Ausführung der Messungen ähnelte ebenfalls im allgemeinen der in den frühern Untersuchungen in diesem Laboratorium befolgten. Betreffs einer vollständigen Beschreibung des experimentellen Verfahrens, der Herstellung der Substanzen und der Analyse der Lösungen, der für Leitfähigkeit des Wassers und für die Verunreinigungen angebrachten Korrektionen und aller andern experimentellen Einzelheiten, wie auch betreffs einer Angabe der ursprünglichen Beobachtungen, sei der Leser auf die vollständigere Veröffentlichung dieser Arbeit verwiesen, die von der Carnegie Institution of Washington[1]) herausgegeben worden ist. In dieser kürzern Abhandlung werden nur die Schlussergebnisse und die darauf gegründeten Berechnungen und Schlussfolgerungen wiedergegeben werden.

3. Äquivalente Leitfähigkeit von Ammoniumchlorid und Natriumacetat.

Da Ammoniumchlorid und Natriumacetat bei hohen Temperaturen merklich hydrolysiert sind (so in 0·01 norm. Lösung ungefähr 1·6% bei 218° und 3·4 bis 4·1% bei 306°), wurde die Leitfähigkeit dieser Salze (ausser bei 18 und 25°) in Gegenwart eines grössern oder geringern Betrages von Ammoniumhydroxyd oder von Essigsäure gemessen[2]), und von dem Resultat wurde die mit Hilfe der Massenwirkungsbeziehungen $C_{OH} = K_B \cdot C_{NH_4OH} / C_{NH_4}$ und $C_H = K_A\, C_{HAc} / C_{Ac}$ aus den (in Abschnitt 6 angegebenen) Ionisationskonstanten berechnete Leitfähigkeit der Base oder Säure abgezogen. Die Messungen mit Ammoniumchlorid bei 18, 100 und 156° wurden von Herrn Yogoro Kato, bei 18, 25, 218, 306° von Dr. R. B. Sosman, diejenigen mit Natriumacetat wurden bei 18, 100, 156 und 218° von Dr. H. C. Cooper[3]) und bei 306° von Dr. R. B. Sosman ausgeführt.

Tabelle 1 enthält die entgültigen Werte, die aus all diesen Messungen abgeleitet worden sind, indem die beobachteten Zahlen für alle bekannten Fehlerquellen korrigiert wurden, so dass die angegebenen Werte

[1]) Publication Nr. 63 of the Carnegie Institution of Washington, betitelt „The Electrical Conductivity of Aqueous Solutions“. Diese Monographie ist von der „Institution“ zum Preise von 2.50 $ pro Exemplar erhältlich. Die Arbeit, auf die sich diese Abhandlung direkt bezieht, findet sich in den Teilen VI und VII der Publication.

[2]) Das Verhältnis von NH_4OH zu NH_4Cl in Äquivalenten war 0·1 bei 100 und 156°, ungefähr 0·5 bei 218° und 1·0 bis 4·6 bei 306°. Das Verhältnis von HAc zu $NaAc$ war ca. 0·2 bis 0·6 bei 156 und 218° und 1·1 bis 4·1 bei 306°.

[3]) Diese sind schon in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden, doch sind sie der Vollständigkeit halber hier mit einbezogen.

nur die Leitfähigkeit der reinen nichthydrolysierten Salze darstellen. Die in der zweiten Kolonne angegebene Konzentration bedeutet die Anzahl Milliäquivalente Salz in einem Liter Lösung bei den Temperaturen, die den in den darauffolgenden Kolonnen angegebenen Leitfähigkeitswerten entsprechen. Letztere sind in reziproken Ohm ausgedrückt. Betreffs der Werte bei der Konzentration Null sei auf den nächsten Abschnitt verwiesen. Die Temperaturen sind diejenigen der Wasserstoffgasskala (bei 218 und 306° auf die Resultate von Jaquerod und Wassmer[1]) gegründet).

Tabelle 1.

Die äquivalente Leitfähigkeit von Ammoniumchlorid und Natriumacetat.

Substanz	Konzentration	18°	25°	100°	156°	218°	306°
NH_4Cl	0	130·9	152·0	415	628	841	1176
	2	126·5[2])	146·5	399	601	801	1031
	10	122·5	141·7	382	570	758	925
	12·5	121·5	—	379	567	—	—
	30	118·1	—	—	—	—	828
NaAc	0	78·1	—	285	450	660	924
	2	74·6	—	267·6	421	578	801
	10	71·2	—	253·3	396	542	702
	30	—	—	—	—	—	613
	80	63·4	—	221·0	340	452	—

4. Die äquivalente Leitfähigkeit der verschiedenen Stoffe bei der Konzentration Null.

Die Werte der äquivalenten Leitfähigkeit (Λ_0) bei der Konzentration Null für Ammoniumchlorid und Natriumacetat wurden durch Extrapolation mittels der Gleichung $C(\Lambda_0 - \Lambda) = K(C\Lambda)^n$ erhalten. Diese kann, wenn sie in der Gestalt $\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + K_1(C\Lambda)^{n-1}$ geschrieben wird, bequem graphisch verwendet werden, indem $\frac{1}{\Lambda}$ gegen $(C\Lambda)^{n-1}$ aufgetragen wird, wobei der Exponent $n-1$ gleich demjenigen Wert in der Nähe von 0·5 genommen wird, der beim Ausprobieren, die der geraden Linie am nächsten liegende Kurve ergab[3]). Die schon in

[1]) Journ. Chim. phys. **2**, 52 (1904).

[2]) Dieser selbe Wert (innerhalb 0·3) wurde vollständig unabhängig von Herrn Kato und Dr. Sosman erhalten und von letzterm auch an zwei verschiedenen Präparaten, von denen das eine durch Umkristallisieren des festen Salzes, das andere durch Neutralisation von Ammoniumhydroxyd und Salzsäure gewonnen worden war.

[3]) Der Exponent für Ammoniumchlorid wurde bei denjenigen Temperaturen,

Tabelle 1 angegebenen Werte von Λ_0 für diese beiden Stoffe sind in Tabelle 2 nochmals angeführt, zusammen mit den früher bestimmten für die verschiedenen andern Substanzen, die zur Berechnung der Werte von Λ_0 für Ammoniumhydroxyd und Essigsäure mittels der folgenden Beziehungen nötig sind:

$$\Lambda_0(NH_4OH) = \Lambda_0(NH_4Cl) + \Lambda_0(NaOH) - \Lambda_0(NaCl),$$
$$\Lambda_0(HAc) = \Lambda_0(NaAc) + \Lambda_0(HCl) - \Lambda_0(NaCl).$$

Diese Bestimmungen von Λ_0 für Natriumchlorid, Salzsäure und Natriumhydroxyd (bis zu 156°) sind früher in dieser Zeitschrift beschrieben worden[1]). Der Wert für Natriumhydroxyd bei 218 und bei 306°, wo keine oder keine genügend genauen Messungen vorliegen, ist unter der Annahme abgeleitet worden, dass er bei einer solchen verhältnismässigen Entfernung zwischen den Λ_0-Werten für Natriumchlorid und Salzsäure bei diesen Temperaturen liegt, wie sie durch die Lage zwischen diesen beiden Werten bei den niedrigern Temperaturen 18, 100 und 156° angedeutet wird.

Tabelle 2.

Äquivalente Leitfähigkeit bei der Konzentration Null.

Substanz	18°	100°	156°	218°	306°
NH_4Cl	130·9	415	628	841	1176
$NaAc$	78·1	285	450	660	924
$NaCl$	109·0	362	555	760	1080
$NaOH$	216·5	594	835	1060	1310
HCl	379	850	1085	1265	1424
NH_4OH	238	647	908	1141	1406
HAc	348	773	980	1165	1268

5. Die äquivalente Leitfähigkeit von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure.

Beim Ableiten der endgültigen Werte der äquivalenten Leitfähigkeit von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure wurden alle angemessenen Korrektionen an den beobachteten Zahlen angebracht, einschliesslich der Korrektion für die Leitfähigkeit des Wassers und für den geringen Betrag des während der Erhitzung oxydierten Ammoniaks. Das verwendete Ammoniak wurde aus zwei Quellen erhalten — durch Verdünnen eines besonders hergestellten käuflichen Präparates von wässerigem Ammoniak und durch Destillation von flüssigem Ammoniak, das

bei denen er nicht bestimmt werden konnte, weil sich die Messungen auf keine höhern Konzentrationen als 12·5 millinormale erstreckten, gleich demjenigen für Kaliumchlorid angenommen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 335 (1909).

mit Natrium in Berührung gestanden hatte. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, Verunreinigung durch die Kohlensäure der Luft zu verhindern.

Die endgültigen Werte, ebenso ausgedrückt wie in Tabelle 1, sind in Tabelle 3 angeführt. Die Messungen mit Essigsäure bei 100 und 156° und einige bei 218° sind von Dr. H. C. Cooper, einige bei 218° und alle bei 306° von Dr. R. B. Sosman, diejenigen mit Ammoniumhydroxyd bei 100 und 156° von Yogoro Kato, bei 18, 218 und 306° von Dr. R. B. Sosman ausgeführt worden.

Tabelle 3.

Endgültige Werte der äquivalenten Leitfähigkeit von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure.

Substanz	Konzentration	18°	100°	156°	218°	306°
NH_4OH	10·0	9·66	23·25	22·31	15·56	—
	30·0	5·66	13·58	12·99	—	—
	80·0	3·47	—	—	5·39	—
	100·0	3·103	7·47	7·17	4·82	1·329
	300·0	1·752	—	—	—	0·785
	500·0	1·325	—	—	—	—
$HC_2H_3O_2$	10·0	14·50	25·10	22·15	14·70	—
	30·0	8·50	14·70	12·95	8·65	—
	80·0	5·23	9·05	8·00	5·39	—
	100·0	4·68	8·10	—	4·82	1·57
	300·0	2·68	—	—	—	0·84

Auch für 100-millinormales Ammoniumhydroxyd wurden Werte bei drei Temperaturen zwischen 18 und 100° und bei 125° erhalten. Diese Werte sind die folgenden:

bei 25°: 3·62, bei 50°: 5·35, bei 75°: 6·70, bei 125°: 7·76.

Vollkommen unabhängige, in diesem Laboratorium zu verschiedenen Zeiten von den Herren Yogoro Kato, R. B. Sosman und C. W. Kanolt ausgeführte Bestimmungen haben für 100-millinormales Ammoniumhydroxyd bei tiefen Temperaturen nahe übereinstimmende Werte ergeben, nämlich 3·10, 3·10 und 3·11 bei 18° und 3·62 und 3·61 bei 25°. Übereinstimmende Resultate wurden auch unabhängig von Dr. H. C. Cooper und Dr. R. B. Sosman für 100-millinormale Essigsäure bei 18° erhalten, nämlich 4·67 und 4·685.

6. Die Ionisation von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure.

Die Werte des Verhältnisses $100\Lambda/\Lambda_0$, die der prozentischen Dissociation (100γ) entsprechen, sind in Tabelle 4 angegeben. Sie wurden durch Division der in Tabelle 3 angeführten Λ-Werte durch den entsprechenden Λ_0-Wert aus Tabelle 2 erhalten.

Tabelle 4.

Prozentische Ionisation von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure.

Substanz	Konzentration	18°	100°	156°	218°	306°
NH_4OH	10	4·05	3·59	2·46	1·36	—
	30	2·38	2·10	1·43	—	—
	80	1·454	—	—	0·47	—
	100	1·302	1·15	0·79	0·42	0·095
	300	0·735	—	—	—	0·0558
	500	0·556	—	—	—	—
$HC_2H_3O_2$	10	4·17	3·24	2·26	1·26	—
	30	2·45	1·90	1·32	0·743	—
	80	1·504	1·17	0·815	0·463	—
	100	1·346	1·05	—	0·414	0·124
	300	0·771	—	—	—	0·0663

Die Werte für 100-millinormales Ammoniumhydroxyd bei den dazwischenliegenden Temperaturen sind die folgenden:

25°	50°	75°	125°
1·338	1·34	1·27	1·02

Die Werte der Ionisationskonstanten wurden aus diesen Zahlen mittels des Ausdruckes $K = (C\gamma)^2 / C(1-\gamma)$ berechnet, dabei ist C hier in Äquivalenten pro Liter ausgedrückt. Sie sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Es sind auch für verdünnte Lösungen geltende beste Werte abgeleitet worden, in dem die grössern Versuchsfehler in den verdünntern, und die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz in den konzentriertern Lösungen beachtet wurden. Diese Werte sind fett gedruckt am Ende jeder Serie angegeben.

Tabelle 5.

Ionisationskonstanten 10^6 von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure.

Substanz	Äquivalente pro Liter	18°	100°	156°	218°	306°
NH_4OH	0·010	17·1	13·4	6·20	1·89	—
	0·030	17·4	13·5	6·24	—	—
	0·100	17·2	13·5	6·28	1·80	0·090
	0·300	16·3	—	—	—	0·094
	0·500	15·6	—	—	—	—
	Bester Wert	**17·2**	**13·5**	**6·28**	**1·80**	**0·093**
$HC_2O_2H_3$	0·010	18·2	10·85	5·23	1·61	—
	0·030	18·5	11·04	5·30	1.67	—
	0·080	—	—	5·36	1·69	—
	0·100	18·3	11·14	—	1·72	0·153
	0·300	18·0	—	—	—	0·132
	Bester Wert	**18·3**	**11·14**	**5·36**	**1·72**	**0·139**
		0°	25°	50°	75°	125°
NH_4OH	0·100	13·9[1]	18·0	18·1	16·4	10·4

[1]) Dieser Wert bei 0° ist der in diesem Laboratorium von Kanolt bestimmte; siehe Carnegie Publication **63**, 290 (1907) oder Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1408 (1907).

Aus diesen Ergebnissen geht klar hervor, dass die Ionisationskonstante für Ammoniumhydroxyd beim Übergang von 0 auf 18° beträchtlich zunimmt, dann bei 50° nahezu konstant bleibt und schliesslich mit zunehmender Geschwindigkeit fällt, sobald höhere Temperaturen erreicht worden sind, so dass sie bei 306° bei einem Wert anlangt, der nur $^1/_{200}$ desjenigen bei 18° beträgt. Es ist ebenfalls klar, dass bei allen Temperaturen die Werte für Essigsäure von denjenigen für Ammoniumhydroxyd nicht sehr verschieden sind.

7. Leitvermögen von Ammoniumacetatlösungen bei 18, 100 und 156°.

Versuche von Yogoro Kato.

Die Hydrolysebestimmungen wurden durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit von Ammoniumacetatlösungen ausgeführt, welche im einen Falle das Salz allein, in den andern Fällen das Salz zusammen mit wechselnden Mengen von Ammoniumhydroxyd und Essigsäure enthielten. In den Versuchen bei den Temperaturen bis zu 156° wurden die beobachteten Werte der spezifischen Leitfähigkeit mit Hilfe der aus den Messungen selbst abgeleiteten Temperaturkoeffizienten auf runde Temperaturen korrigiert; ausserdem wurden die Werte noch auf gleichförmige Konzentrationen korrigiert, indem für das kleine in Frage kommende Konzentrationsintervall direkte Proportionalität zwischen der Konzentration und der spezifischen Leitfähigkeit angenommen wurde. Die dergestalt reduzierten Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt. In den

Tabelle 6.

Spezifische Leitfähigkeit von Ammoniumacetatlösungen bei 18, 100 und 156°.

Versuch Nr.	Konzentration bei 4°		Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$				
			18°		100°		156°
	$CH_3CO_2NH_4$	CH_3CO_2H	Zu Anfang	Am Ende	Zu Anfang	Am Ende	
1	26·00	—	2 281	2 276	6 830	—	8 598
2	26·00	—	2 282	2 279	6 821	6 816	8 632
Mittel	26·00	—	2 281	2 277	6 825	6 816	8 615
3	10·400	—	946·6	941·9	2 851	2 841	3 583
4	10·400	—	946·9	943·4	2 852	2 839	3 581
Mittel	10·400	—	946·7	942·6	2 851	2 840	3 582
5	26·00	26·47	2 291	2 280	7 157	—	9 885
6	26·00	26·47	2 292	2 286	7 158	7 114	9 925
Mittel	26·00	26·47	2 291	2 283	7 157	7 114	9 905

Versuch Nr.	Konzentration bei 4°		Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$				
			18°		100°		156°
	$CH_3CO_2NH_4$	CH_3CO_2H	Zu Anfang	Am Ende	Zu Anfang	Am Ende	
7	26·00	52·00	2 295	2 285	7 166	7 125	10 108
8	26·00	52·00	2 293	2 287	7 164	7 128	10 109
Mittel	26·00	52·00	2 294	2 286	7 165	7 126	10 108
9	10·400	21·12	964·0	—	3 016	—	—
10	10·400	21·13	963·2	958·8	3 015	2 991	4 243
Mittel	10·400	21·13	963·6	958·8	3 015	2 991	4 243
11	10·400	52·76	983·2	977·8	3 040	3 011	—
12	10·400	52·76	983·9	974·4	—	—	4 318
Mittel	10·400	52·76	983·5	976·1	3 040	3 011	4 318
13	10·400	10·569	957·1	954·3	3 000	2 983	4 166
14	10·400	10·577	957·7	955·0	3 002	—	4 170
Mittel	10·400	10·573	957·4	954·6	3 001	2 983	4 168
		NH_4OH					
15	26·00	51·21	2 298	2 303	7 153	—	10 212
16	26·00	51·21	2 298	2 300	7 168	7 164	10 211
Mittel	26·00	51·21	2 298	2 301	7 160	7 164	10 211
17	26·00	25·70	2 290	2 291	7 149	—	10 040
18	26·00	25·70	2 291	2 293	7 145	7 145	9 988
Mittel	26·00	25·70	2 290	2 292	7 147	7 145	10 014
19	10·400	10·263	954·7	958·5	2 995	2 991	4 186
20	10·400	10·263	954·7	958·4	2 998	2 992	4 185
Mittel	10·400	10·263	954·7	958·4	2 996	2 991	4 185
21	10·400	20·52	960·3	965·5	3 010	—	4 292
22	10·400	20·52	961·4	964·8	3 010	3 013	4 286
Mittel	10·400	20·52	960·8	965·1	3 010	3 013	4 289
23	10·400	51·29	979·2	984·2	3 043	—	4 403
24	10·400	51·29	980·9	984·4	3 048	3 050	4 398
25	10·400	50·12	976·1	977·6	—	—	4 388
26	10·400	53·54	981·6	987·7	3 053	—	4 408
27	10·400	*43·93	*966·8	*975·3	*3 036	—	*4 391
Mittel	10·400	51·56	979·4	983·5	3 048	3 050	4 399

* Werte mit einem Sternchen sind bei der Ableitung des Mittelwertes nicht einbezogen worden.

„zu Anfang" überschriebenen Kolonnen sind die aus den Messungen bei der fraglichen Temperatur vor dem Aufstieg zu höhern Temperaturen hervorgegangenen äquivalenten Leitfähigkeiten angegeben. Die

„am Ende" überschriebenen Kolonnen dagegen enthalten die äquivalenten Leitfähigkeiten, die nach der Rückkehr von den höhern Temperaturen bei der fraglichen Temperatur erhalten worden sind. Ein Vergleich dieser Anfangs- und Schlusswerte in den verschiedenen Versuchen zeigt die Verunreinigung oder Zerstörung der Substanz infolge der Erhitzung.

Die endgültigen zur Berechnung der Hydrolyse erforderlichen Zahlen und die davon abgeleiteten berechneten Werte sind in Tabelle 7 angegeben. Die mit „L_M" überschriebene Kolonne enthält die aus den verschiedenen Werten von Tabelle 6 ableitbaren wahrscheinlichsten Werte der spezifischen Leitfähigkeit, wobei die Verunreinigung berücksichtigt und für sie eine Korrektion angebracht worden ist. In der nächsten Kolonne ist unter L_{HA} oder L_{BOH} die Leitfähigkeit des vorhandenen Ammoniumhydroxydes oder der vorhandenen Essigsäure angegeben. Diese wurde erhalten, indem zunächst C_{OH} oder C_H aus den Massenwirkungsgleichungen:

$$\frac{C_B C_{OH}}{C_{BOH}} = K_B \quad \text{oder:} \quad \frac{C_A C_H}{C_{HA}} = K_A$$

durch Substitution des Verhältnisses $\frac{L_{BA}}{\Lambda_{0BA}}$ der spezifischen Leitfähigkeit des Ammoniumacetates (BA) zu seiner äquivalenten Leitfähigkeit bei vollkommener Dissociation für C_B oder C_A berechnet, und indem dann der Wert von C_{OH} oder C_H mit Λ_{0BOH} oder Λ_{0HA} multipliziert wurde. Der Unterschied zwischen den Werten von L_M und L_{AH} oder L_{BOH}, die in diesen beiden Kolonnen angegeben sind, liefert die spezifische Leitfähigkeit L_{BA} des Salzes im Gemisch. Diese ist in der sechsten Kolonne angegeben, und die siebente Kolonne enthält die berechnete Leitfähigkeit des Salzes (L_S), wenn es in Wasser allein vorhanden ist und in derselben Konzentration wie im Gemisch. Die letzte Kolonne unter „$L_{BA} - L_S$" gibt die Zunahme der Leitfähigkeit, die durch die Verminderung der Hydrolyse infolge des Zusatzes der Base oder der Säure hervorgebracht worden ist.

8. Hydrolyse von Ammoniumacetat und Ionisation von Wasser bei 100 und 156°.

Aus Tabelle 7 ist zu ersehen, dass der Überschuss von Base oder Säure eine Zunahme der Leitfähigkeit von ungefähr 5% bei 100° und 15 bis 21% bei 156° bewirkt. Es ist ebenfalls ersichtlich, dass bei 100° der Zusatz einer dem Salze äquivalenten Menge Säure oder Base eine ebenso grosse Zunahme verursachte wie eine grössere Menge, ein

Tabelle 7.

Spezifische Leitfähigkeit der Bestandteile in Ammoniumacetatlösungen.

Temp.	Konzentration bei t^0		Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$				
	Salz	Säure (A) oder Base (B)	Gemisch	Säure od. Base im Gemisch	Salz im Gemisch	Salz allein im Wasser	Zunahme
t^0	C_{BA}	C_{HA} od. C_{BOH}	L_M	L_{HA} od. L_{BOH}	L_{BA}	L_S	$L_{BA} - L_S$
18	25·96	26·43 A	2 291	7	2 284	2 281	2
	25·96	25·66 B	2 290	4	2 286	2 281	5
	25·96	52·76 A	2 294	15	2 279	2 281	—2
	25·96	51·14 B	2 298	9	2 289	2 281	8
				Mittel	2 285	2 281	4
	10·387	10·559 A	957	7	950	947	3
	10·387	10·249 B	955	4	951	947	4
	10·387	21·09 A	964	14	950	947	3
	10·387	20·50 B	961	9	952	947	5
	10·387	52·69 A	983	35	948	947	1
	10·387	51·49 B	976	22	954	947	7
				Mittel	951	947	4
100	24·92	25·37 A	7 157	10	7 147	6 825	322
	24·92	24·63 B	7 144	9	7 135	6 825	310
	24·92	50·64 A	7 165	20	7 145	6 825	320
	24·92	49·09 B	7 156	19	7 137	6 825	312
				Mittel	7 141	6 825	316
	9·970	10·136 A	3 001	9	2 992	2 851	141
	9·970	9·838 B	2 990	9	2 981	2 851	130
	9·970	20·25 A	3 015	19	2 996	2 851	145
	9·970	19·675 B	3 003	19	2 984	2 851	133
	9·970	50·58 A	3 040	48	2 992	2 851	141
	9·970	49·43 B	3 041	47	2 994	2 851	143
				Mittel	2 990	2 851	139
156	23·68	24·11 A	9 964	5	9 959	8 625	1 334
	23·68	23·40 B	10 004	5	9 999	8 625	1 374
	23·68	48·12 A	10 163	13	10 150	8 625	1 525
	23·68	46·64 B	10 196	14	10 182	8 625	1 557
	9·473	9·631 A	4 193	6	4 187	3 596	591
	9·473	9·348 B	4 169	6	4 163	3 596	567
	9·473	19·243 A	4 278	13	4 265	3 596	669
	9·473	18·694 B	4 270	13	4 257	3 596	661
	9·473	48·06 A	4 360	31	4 329	3 596	733
	9·473	46·97 B	4 381	32	4 349	3 596	753

Anzeichen dafür, dass die Hydrolyse im wesentlichen auf Null gebracht worden ist. Die prozentuale Zunahme war auch bei beiden Konzentrationen des Salzes fast die gleiche (4·6, bzw. 4·9), was darauf hindeutet, dass die Hydrolyse mit der Verdünnung nicht stark zunimmt, ein Verhalten, wie es das Massenwirkungsgesetz für ein Salz, dessen

Säure und Base beide schwach sind, verlangt. Bei 156° verursacht das zweite Äquivalent von Säure oder Base noch eine grosse weitere Zunahme, dadurch anzeigend, dass das Salz noch etwas hydrolysiert ist. Auch hier wieder haben die Säure und die Base fast die gleiche Wirkung, wie es wegen des niedrigen Wertes ihrer Ionisationskonstanten der Fall sein sollte.

Die quantitative Berechnung der Ionisation bei 100° ist verhältnismässig einfach. Da die Hydrolyse durch die zugesetzte Säure oder Base auf Null herabgedrückt worden ist, gibt die dadurch bewirkte Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit nach der Division mit der äquivalenten Leitfähigkeit Λ_0 (338) des vollständig ionisierten Salzes sofort die Anzahl Äquivalente von freier Säure und Base pro Kubikzentimeter, die in Ionen umgewandelt worden sind. Ausserdem ist eine Menge des nichtionisierten Salzes, entsprechend der Zunahme der Konzentration seiner Ionen, aus der Säure und der Base entstanden. Um diese zu berechnen, haben wir von der Gleichung $\frac{(C\gamma)^n}{C(1-\gamma-h)} = K$, wo γ der ionisierte und h der hydrolysierte Bruchteil ist, Gebrauch gemacht. Die beiden vorkommenden Konstanten n und K haben wir aus den Leitfähigkeiten (L_{BA}) des unhydrolysierten Salzes (7·141 und $2{\cdot}990 . 10^{-6}$) bei den beiden untersuchten Konzentrationen (24·92 und 9·97 Milliäquivalente pro Liter) und aus dem Wert Λ_0 für das Salz berechnet. Wir haben dann aus den Werten von L/Λ_0, die gleich $C\gamma$ sind, die Konzentration des nichtionisierten Salzes, $C(1-\gamma-h)$ sowohl in der Lösung, die das Salz allein, als in derjenigen, der Säure und Base hinzugefügt worden war, berechnet.

Der Überschuss des zweiten Wertes über den ersten gibt das nichtionisierte Salz, $\Delta C(1-\gamma-h)$, das aus freier Säure und Base gebildet worden ist; dieses hinzuaddiert zu der Menge ($\Delta C\gamma$) der auf gleiche Weise entstandenen Ionen gibt die Menge des hydrolysierten Salzes, wenn letzteres allein in Wasser anwesend ist, und diese Grösse dividiert durch die Konzentration (C) gibt den hydrolysierten Bruchteil (h_0). Die Resultate der Berechnungen sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8.

Hydrolyse von Ammoniumacetat und Ionisationskonstante von Wasser bei 100°.

C	$100\gamma_0$ oder $100 L_S/C\Lambda_0$	$\Delta(C\gamma)$ oder $(L_{BA}-L_S)/\Lambda_0$	$\Delta(C(1-\gamma-h))$	Cb_0	$100\,h_0$	$K_w . 10^{14}$
24·92	82·2	0·94	0·21	1·15	4·61	48·5
9·97	85·9	0·411	0·064	0·475	4·76	47·4

Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, dass die Hydrolyse h_0 nur wenig grösser in 10- als in 25-millinorm. Lösung ist. Aus jedem dieser Werte ist die Ionisationskonstante des Wassers ($K_w = C_H . C_{OH}$) berechnet worden, und die Ergebnisse sind in der letzten Kolonne angegeben. Die Konzentrationen sind hier in Äquivalenten pro Liter ausgedrückt. Die Berechnung ist mit Hilfe des Massenwirkungsausdruckes $K_w = K_A K_B \frac{h^2}{\gamma^2}$ ausgeführt worden, worin K_A und K_B die Ionisationskonstanten der Säure, bzw. der Base sind, und h und γ die Hydrolyse und die Ionisation des Salzes in Wasser allein bedeuten. Dieser Ausdruck ist leicht zu erhalten, indem man die beiden Ionisationsgleichungen $K_A = \frac{C_H . C_A}{C_{AH}}$ und $K_B = \frac{C_B . C_{OH}}{C_{BOH}}$ miteinander multipliziert, und K_w für $C_H . C_{OH}$, γC_S für C_A und für C_B, und $C_S h_0$ für C_{HA} und C_{BOH} substituiert und umstellt. Man sieht, dass die beiden unabhängigen Werte von K_w fast vollständig übereinstimmen. Um die Hydrolyse bei 156° aus den Leitfähigkeitszahlen zu berechnen, ist es notwendig, da die Hydrolyse selbst durch die grösste zugesetzte Menge Säure oder Base nicht auf Null gebracht worden ist, mit der empirischen Beziehung zwischen den Konzentrationen von Ionen und nichtionisierten Molekülen die Massenwirkungsbeziehung zwischen der Konzentration der Ionen und den Produkten der Hydrolyse zu vereinigen. Ist γ der Bruchteil des Salzes, der in Gestalt von Ionen vorliegt, h der in freie Säure und Base hydrolysierte Bruchteil, und sind C_S und C_{BOH} bzw. die Konzentration des Salzes und der zugesetzten Base (oder Säure), so sind diese beiden Ausdrücke:

$$\frac{(\gamma C_S)^n}{C_S(1-\gamma-h)} = \text{konst.} \tag{1}$$

und:

$$\frac{(\gamma C_S)^2}{(C_{BOH} + C_S h) C_S h} = \frac{\gamma^2}{\left(\frac{C_{BOH}}{C_S} + h\right) h} = \frac{K_A K_B}{K_w} = \text{konst.} \tag{2}$$

Oder wenn wir mit γ_0 und h_0 die Ionisation und die Hydrolyse des Salzes, wenn es allein in Wasser ist und mit γ_1 und h_1 dieselben Grössen, wenn die Konzentration des Salzes dieselbe ist, aber überschüssige Base (oder Säure) in der Konzentration C_{BOH} vorhanden ist, und wenn wir r für C_{BOH}/C_S schreiben, so haben wir:

$$\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_0}\right)^n = \frac{1-\gamma_1-h_1}{1-\gamma_0-h_0} \tag{3}$$

und:

$$\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_0}\right)^2 = \frac{h_1(r+h_1)}{h_0^2}, \tag{4}$$

zwei simultane Gleichungen, die nach h_0 und h aufgelöst werden können, da sich die andern Grössen aus den Messungen ableiten lassen. So ist das Verhältnis γ_1/γ_0 gleich L_{BA}/L_S (siehe Tabelle 7), und die getrennten Werte von γ_1 und γ_0 werden durch die Quotienten $L_{BA}/C_S\Lambda_0$ und $L_S/C_S\Lambda_0$, wo Λ_0 gleich 523 ist, angegeben. Für den Exponenten n nahmen wir vorläufig den Wert 1·5 an, gleich demjenigen von Natriumacetat bei dieser Temperatur; aber nachdem die Hydrolyse für die beiden Salzkonzentrationen berechnet worden war, wurde er durch direkte Anwendung der Gleichung (1) auf das Mittel aus den beiden Gruppen von Resultaten erhalten und ergab sich so zu 1·45; und mit diesem neuen Wert von n wurden die Berechnungen wiederholt, obgleich diese Änderung des n nur eine Abnahme von 0·7% des Wertes von h_0 sowohl für die 23·68- wie für die 9·473-millinorm. Lösung hervorbrachte. Gleichungen (3) und (4) lassen sich algebraisch nach h_1 oder h_0 vollkommen lösen, aber es ist weit einfacher, nur die unvollständige Lösung zu benutzen, die man erhält, wenn man Gleichung (3) logarithmiert und h_0 daraus mittels Gleichung (4) eliminiert, wodurch der Ausdruck zustande kommt:

$$\log \frac{1-\gamma_1-h_1}{(1-\gamma_0)\frac{\gamma_1}{\gamma_0}-\sqrt{h(r+h)}} = (n-1)\log\frac{\gamma_1}{\gamma_0}.$$

Diese Gleichung kann leicht durch Ausprobieren nach h_1 gelöst werden, und h_0 kann dann nach (4) berechnet werden.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 9 angegeben. Die Kolonnenüberschriften sind im vorhergehenden Paragraphen erklärt.

Tabelle 9.

Hydrolyse von Ammoniumacetat und Ionisationskonstante von Wasser bei 156°.

C_S	r	$100\gamma_0$	100γ	$100h$	$100h_0$	$K_w.10^{14}$
23·68	1·018 A	70·73	81·66	3·95	17·6	221 A
23·68	0·988 B	70·73	81·99	4·34	18·2	236 B
23·68	2·032 A	70·73	83·23	2·13	17·8	225 A
23·68	1·969 B	70·73	83·49	2·46	18·3	238 B
Mittel	—	70·73	—	—	17·97	{ 223 A 237 B
9·473	1·017 A	73·71	85·82	4·40	18·5	224 A
9·473	0·987 B	73·71	85·33	4·16	17·8	208 B
9·473	2·031 A	73·71	87·42	2·30	18·3	219 A
9·473	1·973 B	73·71	87·26	2·33	18·2	217 B
9·473	5·073 A	73·71	88·73	1·00	18·6	226 A
9·473	4·958 B	73·71	89·14	1·06	19·0	236 B
Mittel	—	73·71	—	—	18·60	{ 223 A 221 B

Bei der Berechnung der Ionisationskonstante des Wassers, was wie vorher mittels des Ausdruckes $K_w = K_A K_B \frac{h_0^2}{\gamma_0^2}$ geschah, wurde die Konzentration in Äquivalenten pro Liter ausgedrückt, und die benutzten Werte von K_A und K_B waren $5{\cdot}67 . 10^{-6}$, bzw. $6{\cdot}28 . 10^{-6}$. Der Buchstabe A nach dem Wert des Verhältnisses $r\,(= C_S/C_B)$ bedeutet, dass Essigsäure, der Buchstabe B, dass Ammoniumhydroxyd im Überschuss vorhanden war.

Die Betrachtung der in der letzten Kolonne von Tabelle 9 angegebenen Werte von K_w zeigt, dass die aus den Versuchen mit überschüssiger Essigsäure abgeleiteten gut miteinander übereinstimmen, nicht nur bei den folgeweisen Zugaben der Säure, sondern auch bei den beiden Konzentrationen des Salzes. Dagegen ist die Übereinstimmung bei denjenigen aus den Versuchen mit zugefügtem Ammoniumhydroxyd viel weniger gut, einerlei, ob wir sie mit Rücksicht auf die sukzessiven Zugaben (in der zweiten Reihe) oder mit Rücksicht auf die verschiedenen Salzkonzentrationen betrachten. Diese Tatsache zusammen mit der Erfahrung, dass die Basenlösungen der Verunreinigung viel mehr ausgesetzt sind, rechtfertigt die Annahme des Wertes $223 . 10^{-14}$, der von den Versuchen mit der Säure hergeleitet ist, als besten endgültigen Wert für die Ionisationskonstante des Wassers bei 156°. Es ist aber beachtenswert, dass der Mittelwert aus den Versuchen mit der Base, $229 . 10^{-14}$, weniger als 3% höher als dieser Wert ist.

9. Leitfähigkeit von Ammoniumacetatlösungen bei 18, 218 und 306°.

Versuche von R. B. Sosman.

Die endgültigen Werte für die spezifische Leitfähigkeit von Ammoniumacetatlösungen sollen nun zunächst wiedergegeben werden. Die beobachteten Zahlen wurden zuerst mittels direkt bestimmter Koeffizienten auf runde Temperaturen reduziert und wurden dann für die Leitfähigkeit der Verunreinigungen des Wassers, für diejenige des Wassers selbst und für diejenige der zugesetzten Base oder Säure korrigiert. Die beiden letzten Korrektionen, die niemals 0·25% überstiegen, wurden mit Hilfe der Ionisationskonstanten der drei Stoffe berechnet.

Tabelle 10 enthält die korrigierten Zahlen für das reine Salz, Tabelle 11 für das Salz mit einem Überschuss von Base oder Säure. In der letztern Tabelle finden sich für 218 und 306° in zwei weitern Kolonnen 1. die spezifische Leitfähigkeit (L_0), die das reine Salz bei derselben Konzentration (C) hat, welche das Salz im Gemisch besitzt, und 2. das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeit (L) des Salzes im Gemisch zu dieser Leitfähigkeit L_0. Die spezifische Leitfähigkeit L_0 ist aus der in Tabelle 10 für fast die gleiche Konzentration angegebenen

berechnet, unter der Annahme, dass in dem kleinen in Betracht kommenden Intervall zwischen Leitfähigkeit und Konzentration Proportionalität besteht.

Tabelle 10.

Spezifische Leitfähigkeit von reinen Ammoniumacetatlösungen bei runden Temperaturen.

Milliäquivalente pro Liter			Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$		
18°	218°	306°	18°	218°	306°
14·57	—	—	1 311·5	—	—
14·44	—	—	1 302	—	—
14·01	11·81	—	1 266	3 770	—
14·18	12·01	—	1 281·5	3 830	—
14·30	**11·91**	—	**1 290**	**3 800**	—
7·10	5·93	—	656·0	1 918·5	—
7·11	6·025	—	657·0	1 944·5	—
7·045	5·96	—	651·0	1 921·5	—
7·085	**5·97**	—	**654·7**	**1 928**	—
43·10	—	—	3 691	—	—
43·10	—	29·38	3 694	—	2 412
43·10	—	29·32	—	—	2 394
43·10	—	**29·35**	**3 693**	—	**2 403**
14·335	—	9·97	1 294·5	—	812
14·335	—	10·015	1 294·5	—	818
14·335	—	**9·995**	**1 294·5**	—	**815**

Aus den in Tabelle 11 angegebenen Zahlen wurde die Hydrolyse des Salzes bei 218 und 306° nach zwei verschiedenen Methoden berechnet.

Die erste davon war die von Noyes und Kato benutzte und in Abschnitt 8 dieser Abhandlung beschriebene.

Nach der zweiten Methode wird die Ionenkonzentration wie vorher durch Division der (mit 10^3 multiplizierten) spezifischen Leitfähigkeit der Lösung durch die äquivalente Leitfähigkeit des vollkommen ionisierten Salzes berechnet, und dann wird die Konzentration des nichtionisierten Salzes unter der Annahme berechnet, dass sie denselben Wert besitzt, wie in einer Lösung eines gewöhnlichen nicht hydrolysierten Salzes von demselben Ionentypus und derselben Ionenkonzentration; dann erhält man durch einfache Subtraktion des nicht ionisierten Bruchteiles (u) und des ionisierten Bruchteiles (γ) von der Einheit, den hydrolysierten Bruchteil, also $h = 1 - \gamma - u$. Dieser Berechnung sind die Mittelwerte der Ionisation von Kalium- und von

Tabelle 11.

Spezifische Leitfähigkeit von Ammoniumacetatlösungen, die Ammoniumhydroxyd oder Essigsäure enthalten, bei runden Temperaturen.

Temperatur	Milliäquivalente pro Liter		Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$		
	Salz im Gemisch	Säure (A) oder Base (B)	Salz im Gemisch	Salz im Wasser allein	Verhältnis
t^0	$C.10^3$	C_A oder $C_B.10^3$	$L.10^6$	$L_0.10^6$	L/L_0
218	11·94	11·88 A	5 057	3 809	1·328
	12·015	12·075 B	5 010	3 833	1·307
	11·90	23·61 A	5 651	3 797	1·488
	11·92	23·41 B	5 482	3 803	1·442
	11·825	47·38 A	6 173	3 773	1·636
	11·875	46·75 B	6 093	3 789	1·608
	6·08	5·985 A	2 606	1 963	1·328
	6·00	6·25 B	2 563 }	1 944	1·318
	6·04	6·25 B	2 562 }		
	6·10	12·055 A	2 944	1 969	1·495
	6·025	11·78 B	2 875 }	1 944	1·476
	6·015	11·78 B	2 863 }		
	5·975	24·12 A	3 207	1 930	1·662
	6·015	23·62 A	3 150	1 942	1·622
306	28·76	31·91 A	3 430	2 355	1·457
	27·53	88·6 A	4 482	2 254	1·988
	28·34	68·4 B	4 210	2 320	1·815
	9·96	10·025 A	1 146 }	813	1·412
	9·965	10·01 A	1 150 }		
	10·01	8·19 B	1 092	816	1·338
	9·855	30·06 A	1 589	803	1·979
	9·735	25·22 B	1 480	794	1·864

Natriumchlorid zugrunde gelegt. Diese Berechnungsart kann nur dann genaue Hydrolysenwerte geben, wenn der hydrolysierte Bruchteil gross, und der nicht ionisierte Bruchteil sehr klein ist; aber unter solchen Bedingungen, die in den erwähnten Versuchen in der Tat bei 218° ziemlich gut und bei 306° noch in viel höherem Masse erfüllt sind, ist es die direkteste und auch eine ziemlich zuverlässige Methode.

Tabelle 12 enthält die Resultate der Berechnungen. In der fünften und sechsten Kolonne sind die nach der ersten, resp. zweiten Methode berechneten Werte der prozentuellen Hydrolyse ($100h$) enthalten. In der siebenten Kolonne findet sich ein daraus abgeleiteter Mittelwert. Da die Resultate nach der zweiten Methode um so genauer sind, je grössere Werte die Hydrolyse annimmt, so ist ihnen bei der Ableitung der Hydrolyse ein Gewicht beigemessen worden, welches gleich der prozentuellen Hydrolyse ist, während den Resultaten aus der ersten Methode immer das Gewicht 100 zugesprochen wird. Es ist wünschenswert, die Resultate aus den beiden Methoden auf irgend eine derartige

Tabelle 12.

Hydrolyse und Ionisation von Ammoniumacetat bei 218 und 306°.

Temperatur t^0	Konzentration d. Salzes $C.10^3$	Konzentrationsverhältn. $\frac{C_A}{C}$ oder $\frac{C_B}{C}$	Salz im Gemisch				Salz in reinem Wasser			
			Ionisation 100γ	Prozentuelle Hydrolyse ($100h$)			Ionisation $100\gamma_0$	Prozentuelle Hydrolyse ($100h_0$)		
				Nach 1. Methode	Nach 2. Methode	Bewertetes Mittel		Nach 1. Methode	Aus Mittelwert von h	Nach 2. Methode
	11·91	0	—	—	—	—	43·1	—	—	53·3
218	11·94	0·995 A	57·2	35·5	37·4	36·0	43·1	52·1	52·6	—
	11·90	1·984 A	64·1	26·2	29·5	27·0	43·1	51·6	52·4	—
	11·825	4·007 A	70·5	16·5	22·3	17·6	43·1	50·7	51·7	—
	Mittel	—	—	—	—	—	—	51·5	52·2	—
	12·015	1·005 B	56·3	29·6	38·4	32·0	43·1	47·5	49·8	—
	11·92	1·964 B	62·1	21·5	31·8	24·0	43·1	47·4	50·5	—
	11·875	3·937 B	69·2	15·5	23·7	17·1	43·1	49·5	52·1	—
	Mittel	—	—	—	—	—	—	48·1	50·8	—
	5·97	0	—	—	—	—	43·6	—	—	53·7
	6·08	0·984 A	57·8	36·0	38·0	36·5	43·6	52·4	52·9	—
	6·10	1·976 A	65·1	27·1	30·0	27·8	43·6	52·2	52·9	—
	5·975	4·037 A	72·4	17·6	22·0	18·4	43·6	51·8	53·0	—
	Mittel	—	—	—	—	—	—	52·1	52·9	—
	6·02	1·038 B	57·5	30·6	38·4	32·7	43·6	48·6	50·7	—
	6·02	1·957 B	64·3	25·2	30·9	26·5	43·6	50·6	52·0	—
	6·015	3·927 B	70·7	16·1	23·8	17·6	43·6	50·0	52·4	—
	Mittel	—	—	—	—	—	—	49·7	51·7	—
306	29·35	0	—	—	—	—	8·03	—	—	90·0
	28·76	1·110 A	11·69	93·4	86·3	90·1	8·03	94·8	92·4	—
	27·53	3·218 A	15·96	81·2	81·0	81·1	8·03	91·0	90·0	—
	Mittel	—	—	—	—	—	—	92·9	91·6	—
	28·34	2·414 B	14·56	85·0	82·8	84·0	8·03	91·8	91·1	—
	10·00	0	—	—	—	—	7·99	—	—	91·2
	9·965	1·006 A	11·29	90·2	87·5	88·9	7·99	92·9	91·9	—
	9·855	3·050 A	15·81	86·0	82·3	84·3	7·99	92·7	91·6	—
	Mittel	—	—	—	—	—	—	92·8	91·7	—
	10·01	0·818 B	10·70	86·7	88·2	87·4	7·99	90·3	90·9	—
	9·735	2·591 B	14·91	85·8	83·4	84·7	7·99	92·3	91·5	—
	Mittel	—	—	—	—	—	—	91·3	91·2	—

Weise zu vereinigen, da jeder Fehler im Leitfähigkeitsverhältnis L/L_0 sie in entgegengesetzter Richtung beeinflusst. In den drei letzten Kolonnen der Tabelle sind die Werte der prozentuellen Hydrolyse ($100h_0$)

des Salzes in reinem Wasser bei derselben Konzentration C angegeben. Die Werte in der ersten dieser Kolonnen sind nach der ersten Methode zugleich mit denjenigen von $100h$ abgeleitet worden. Die in der zweiten dieser Kolonnen angegebenen sind nach der Gleichung $h_0^2 = \frac{h(h + C_B/C)}{(L/L_0)^2}$ aus dem in der siebenten Kolonne enthaltenen Mittelwert von $100h$ berechnet worden. Diejenigen der letzten Kolonne sind direkt nach der zweiten Methode aus der Leitfähigkeit in reinem Wasser erhalten.

Ein Vergleich der Werte der prozentuellen Hydrolyse ($100h$) des Salzes im Gemisch zeigt, nach den beiden Methoden berechnet, bei 218° eine beträchtliche Divergenz, besonders in den Versuchen, bei denen ein Überschuss von Base zugesetzt worden ist. Das ist zweifellos zum grossen Teil auf die Zerstörung eines Teils der Base während des Erhitzens zurückzuführen. Bei 306°, wo diese Wirkung bestimmt und berücksichtigt worden ist, und wo die Berechnung nach der zweiten Methode genauer ist, ist die Übereinstimmung weit befriedigender (ausgenommen im ersten Versuch, der durch irgend einen zufälligen Fehler beeinträchtigt worden zu sein scheint). Die Betrachtung der Werte für die prozentuelle Hydrolyse ($100h_0$) des Salzes in reinem Wasser zeigt, dass die Versuche, in denen verschiedene Mengen Säure zugesetzt wurden, sehr gut übereinstimmende Resultate gaben, einerlei ob sie unmittelbar nach der ersten Methode oder aus dem bewerteten Mittelwert der prozentuellen Hydrolyse ($100h$) des Salzes im Gemisch berechnet wurden. Der Mittelwert aus den auf letztere Weise berechneten Zahlen ist aber als der genaueste zu betrachten. Man sieht, dass dieser in allen Fällen mit dem in der letzten Kolonne angegebenen Wert der direkt nach der zweiten Methode aus der Leitfähigkeit des Salzes in reinem Wasser berechnet wurde, gut übereinstimmt. Um aus jeder Gruppe von Versuchen den besten endgültigen Wert zu erhalten, haben wir diese beiden zusammengezogen, indem wir dem erstern ein Gewicht von 100 und dem letztern ein Gewicht, das der prozentuellen Hydrolyse gleich ist, zuschrieben. Tabelle 13 enthält die so erhaltenen endgültigen Hydrolysenwerte, die Ionisationswerte für das Salz, die aus diesen nach der Gleichung $K_w = K_A K_B h_0^2 / \gamma_0^2$ berechnete Ionisationskonstante des Wassers und die Quadratwurzel der Konstanten, welche die Konzentration C_H des Wasserstoff- (oder Hydroxyl-)ions in reinem Wasser darstellt.

Tabelle 13.

Zusammenstellung der Werte für die Ionisation und Hydrolyse von Ammoniumacetat und für die Ionisation des Wassers bei 218 und 306°.

Temperatur t^0	Ammoniumacetat			Ionisationskonstante von Wasser $\times 10^{14}$ $K_w \cdot 10^{14}$	Äquivalente von Wasserstoffion in 10^7 Litern $C_H \cdot 10^7$
	Äquivalente pro Liter C	Prozentuelle Ionisation $100\gamma_0$	Prozentuelle Hydrolyse $100h_0$		
218	0·012	43·1	52·6	461	21·5
	0·006	43·6	53·2	461	21·5
			Mittel	461	21·5
306	0·030	8·03	91·3	167	12·9
	0·010	7·99	91·5	170	13·0
			Mittel	168	13·0

11. Zusammenfassung der Resultate über die Hydrolyse von Ammoniumacetat und die Ionisation von Wasser, Ammoniumhydroxyd und Essigsäure.

Die endgültigen Werte der prozentuellen Hydrolyse von Ammoniumacetat in 0·01-norm. Lösung, der Ionisationskonstanten von Ammoniumhydroxyd, Essigsäure und von Wasser ($K_w = C_H \cdot C_{OH}$) und der Äquivalente (C_H) von Wasserstoffion oder Hydroxylion in einem Liter reinen Wassers sind, so wie sie auf die in dieser Abhandlung beschriebene Weise erhalten worden sind, in Tabelle 14 zusammengestellt. Wir haben

Tabelle 14.

Hydrolyse von Ammoniumacetat und Ionisation von Wasser, Ammoniumhydroxyd und Essigsäure.

Temperatur t	Hydrolyse von Ammoniumacetat $100h$	Ionisationskonstante von Wasser $K_w \cdot 10^{14}$	Wasserstoffionkonz. in rein. Wasser $C_H \cdot 10^7$	Ionisationskonst. von Ammoniumhydroxyd $K_B \cdot 10^6$	Ionisationskonst. von Essigsäure $K_A \cdot 10^6$
0	—	0·089	0·30	13·9	—
18	(0·35)	0·46	0·68	17·2	18·2
25	—	0·82	0·91	18·0	—
100	4·8	48·0	6·9	13·5	11·1
156	18·6	223·0	14·9	6·28	5·36
218	52·7	461·0	21·5	1·80	1·72
306	91·5	168·0	13·0	0·093	0·139

in die Tabelle auch Werte der Ionisationskonstanten des Wassers bei 0, 18 und 25° aufgenommen, die von Dr. C. W. Kanolt[1]) aus von ihm

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1414 (1907).

in diesem Laboratorium ausgeführten Versuchen über die Leitfähigkeit von Ammoniumhydroxyd und von Diketotetrahydrothiazol und über die Hydrolyse des Salzes dieser Base und Säure abgeleitet worden sind, damit die Resultate bei den höhern Temperaturen mit denjenigen bei den niedrigern Temperaturen verglichen und verbunden werden können. Der in der Tabelle angegebene Wert für die Hydrolyse von Ammoniumacetat bei 18° gründet sich nicht auf unmittelbare Messungen, sondern ist aus den Ionisationskonstanten von Wasser, Ammoniumhydroxyd und Essigsäure bei dieser Temperatur berechnet worden.

Man sieht, dass die Wasserstoffionkonzentration in reinem Wasser zwischen 0 und 100° mit ausserordentlicher Geschwindigkeit ansteigt, und zwar auf das ungefähr 3fache zwischen 0 und 25° und das $7^1/_2$fache zwischen 25 und 100°. Zwischen der letztern Temperatur und 218° nimmt die Ionisation langsamer zu, sie geht dann durch ein Maximum (das zwischen 250 und 275° zu liegen scheint) und nimmt schliesslich wieder ab. Wenn in Betracht gezogen wird, dass die Ionisation schwacher Säuren und Basen, wie dies die Zahlen von Ammoniumhydroxyd, Essigsäure und Phosphorsäure zeigen, mit steigender Temperatur rasch abnimmt, und dass dieser Umstand ebenso im Sinne einer Erhöhung der Hydrolyse der Salze wirkt wie eine Zunahme der Ionisation des Wassers, so ist klar, dass das Bestreben der Salze, zu hydrolysieren, bei höhern Temperaturen ungeheuer viel grösser ist, was durch die für Ammoniumacetat angeführten Werte deutlich dargetan wird.

Die bedeutende Zunahme der Hydrolyse zeigt sich auch an den Hydrolysenwerten für Natriumacetat und Ammoniumchlorid in 0·01-norm. Lösung, die sich aus den vorhergehenden Zahlen berechnen lassen. Diese Salze, die bei 18° zu 0·02% hydrolysiert sind, erweisen sich bei 218° zu 1·6% und bei 306° zu 3·4 bis 4·1% hydrolysiert.

Erwähnung verdient auch die Tatsache, dass die Werte der Wasserstoffionkonzentration in Wasser bei 0, 18 und 25°, wie sie von diesen Hydrolyseversuchen hergeleitet wurden, nur 16 bis 20% niedriger sind als diejenigen, die Kohlrausch und Heydweiller direkt aus der Leitfähigkeit ihres reinsten Wassers erhielten, wodurch bewiesen wird, dass die Ionisationskonstante des Wassers jedenfalls ungefähr dieselbe ist, wenn dieses rein ist, wie wenn es ein ionisiertes Salz in 0·02- bis 0·05-norm. Lösung gelöst enthält.

Aus diesen Ionisationskonstanten (K_w) können mittels der bekannten, aus dem zweiten Hauptsatz der Energetik abgeleiteten Gleichung[1])

[1]) Die Gleichung hört bei hohen Temperaturen, wo der Dampfdruck des Wassers sehr gross wird, auf, auch nur annähernd zu stimmen. Der genaue Aus-

$\frac{d \log K_w}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}$ die angenäherten Werte der Zunahme der innern Energie ΔE, welche die Reaktion $H_2O = H^{\cdot} + OH'$ (die sogenannte Ionisationswärme) begleitet, berechnet werden. Das wird am besten so ausgeführt, dass man die Gleichung unter der Annahme integriert, ΔE sei eine lineare Funktion der Temperatur, ausgedrückt durch die Gleichung $\Delta E = \Delta E_0 + aRT$. Das Integral hat dann die Gestalt:

$$\log \frac{K_2}{K_1} - a \log \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta E_0}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}.$$

Aus den Werten der Ionisationskonstante K bei 0, 25 und 100° haben sich die Werte der Konstanten ΔE_0 und a zu 28460 und —24·923 ergeben. Daher wird die allgemeine Gleichung für die die Ionisation begleitende Energiezunahme:

$$\Delta E = 28460 - 49{\cdot}5\, T$$

und diejenige für die Ionisationskonstante wird:

$$\log_{10}(10^{16} K) = 84{\cdot}450 - \frac{6222}{T} - 24{\cdot}923 \log_{10} T.$$

Die Werte der Energiezunahme in Kalorien und der Ionisationskonstante des Wassers, wie sie sich nach diesen Ausdrücken berechnen, sind in Tabelle 15 angegeben.

Diese Werte der Ionisationskonstante bei 0, 25 und 100° stimmen notwendigerweise mit den in Tabelle 14 angeführten, direkt ermittelten, überein. Es ist indessen beachtenswert, dass dies auch für den be-

---

druck, der durch Betrachtung eines geeigneten Kreisprozesses abgeleitet werden kann, lautet folgendermassen:

$$\Delta E = RT^2 \frac{d \log K_w}{dT} + \Delta V . T^2 \left[\frac{d(p/T)}{dT} - \frac{d(P/T)}{dT} \right],$$

wo ΔE die Energiezunahme und ΔV die Volumenzunahme bedeutet, die die Ionisation eines Mol. Wasser unter dem Druck $p - P$ begleitet, welch letzterer im wesentlichen gleich dem Dampfdruck p ist, da der osmotische Druck P im Vergleich zu p vernachlässigt werden kann. Angenäherte Werte von ΔV bis zu 140° sind von Tammann (Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 144 (1894) berechnet worden, wonach dasselbe ungefähr gleich —26 ccm bei 140° ist, und da gezeigt worden ist, dass es ungefähr proportional der Kompressibilität des Wassers zunimmt, so besitzt es wahrscheinlich bei 218° einen Wert in der Nähe von —40 ccm. Nehmen wir das als richtig an, so kann mit Hilfe der vorhandenen Dampfdruckdaten gezeigt werden, dass das letzte Glied der obigen Gleichung einen Wert von ungefähr —170 Kalorien bei 218° besitzt, während der Wert von ΔE, nach der linearen Gleichung berechnet, 4155 bei 218° beträgt. Demnach beginnt dieses letzte Glied bei Temperaturen oberhalb 200° einen wesentlichen Teil des ganzen Ausdrucks auszumachen.

Tabelle 15.

Zunahme der innern Energie bei der Ionisation des Wassers und die Ionisationskonstante des letztern, nach einer empirischen Gleichung berechnet.

Temperatur	Energiezunahme ΔE	Ionisationskostante $K \cdot 10^{14}$
0	14950	0·088
18	14055	0·46
25	13710	0·81
50	12470	4·5
75	11230	16·9
100	9995	48·
128	8610	114·
156	7225	217·
218	(4155)	(512)

rechneten Wert bei 156° zutrifft, ein Beweis dafür, dass bis zu dieser Temperatur die angenommenen Gleichungen gültig sind, und dass daher die für die zwischen 0 und 156° liegenden Temperaturen interpolierten Werte zweifellos im wesentlichen richtig sind. Selbst bei 218° ist der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Werten (461 und 512), obgleich zweifelsohne reell, nicht sehr gross. Die Richtung, nach welcher er liegt, deutet darauf hin, dass die Energieänderung ΔE bei Temperaturen oberhalb 156° rascher abnimmt, als unterhalb dieser Temperatur.

Dies wird auch durch die Tatsache angezeigt, dass die Ionisationskonstante bei 306° viel niedriger ist als bei 218°, während nach der linearen Gleichung bei einer der erst erwähnten sehr nahe liegenden Temperatur, nämlich bei 302°, der Wert von ΔE Null werden und daher derjenige der Ionisationskonstante K ein Maximum erreichen sollte. Der wirkliche Maximalwert der Konstanten scheint zwischen 250 und 275° zu liegen. Oberhalb dieser Temperatur nimmt ΔE einen negativen Wert an, und daher würde die Neutralisation vollständig ionisierter Säuren und Basen von einer Wärmeabsorption begleitet sein.

Es sei auch erwähnt, dass bei den niedern Temperaturen die berechneten Werte mit den von Wörmann[1]) direkt gemessenen Neutralisationswärmen gut übereinstimmen. Wörmann fand für Salz- und für Salpetersäure bei der Neutralisation mit Kalium- und Natriumhydroxyd als Mittelwerte 14710 Kalorien bei 0° und 13410 Kalorien bei 25°.

Es lohnt sich, auf eine mögliche theoretische Erklärung der Tatsache aufmerksam zu machen, dass Wasser ungleich allen andern bisher untersuchten Stoffen bis zu so hohen Temperaturen wie 250 oder 275°

[1]) Drud. Ann. **18**, 793 (1905).

fortfährt, seine Ionisation zu steigern. Diese Erscheinung mag wohl von der Tatsache herrühren, dass Wasser bei niedrigen Temperaturen eine hochgradig associierte Flüssigkeit ist, die nur zum geringen Bruchteil aus H_2O-Molekülen besteht, und dass dieser Bruchteil mit zunehmender Temperatur rasch ansteigt. Daher schreitet, obgleich der in $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen dissociierte Bruchteil der H_2O-Moleküle stetig abnehmen kann, die Zunahme der tatsächlichen Konzentration dieser Ionen unausgesetzt fort, bis ein grosser Teil der komplexen Wassermoleküle depolymerisiert ist.

Der Carnegie Institution of Washington, durch deren finanzielle Unterstützung die Ausführung dieser Untersuchung ermöglicht wurde, möchten wir unsere Dankbarkeit ausdrücken.

Boston, November 1909.

Über die stereochemische Spezifizität der Katalysatoren[1]).

(Optische Aktivierung durch asymmetrische Katalyse.)

Von

Kasimir Fajans.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 10.)

Inhalt:

A. Einleitung[2]).

Das allgemeine Problem, eine optisch inaktive Substanz — sei sie ein nur „äusserlich kompensierter"[3]) asymmetrischer oder ein wirklich noch symmetrisch gebauter Stoff — durch eine katalytische Reaktion mittels eines optisch aktiven Stoffes[4]) als Katalysator in eine optisch aktive zu verwandeln, war in mehr als einer Richtung von grossem Interesse und bereits von mehrern Forschern in verschiedener Weise gestellt worden. van't Hoff[5]) erblickte

---

[1]) Auszug aus der Abhandlung in d. Verh. d. Naturh. Mediz. Vereins zu Heidelberg. N. F. X. Bd., S. 357 (1910), welche auch als gleichnamige Dissertation des Verfassers, Heidelberg 1910, erschien.

[2]) Vgl. die vorläufige Mitteilung G. Bredig und K. Fajans: Zur Stereochemie der Katalyse. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 752 (1908).

[3]) Bezeichnung für einen Stoff, der aus gleichen Mengen der beiden Antipoden zusammengesetzt ist, wenn es unentschieden bleibt, ob diese in racemischer Verbindung oder als Gemenge zugegen sind. Vgl. E. Mohr, Journ. f. pr. Chemie **71**, 306 (1905).

[4]) Im Gegensatz zu asymmetrischen physikalischen Bedingungen wie polarisiertes Licht, Magnetfeld. Vgl. A. Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 641 (1904).

[5]) Die Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl. S. 30. Braunschweig 1894.

in seiner Lösung den Weg zur asymmetrischen Synthese[1]) einer aktiven Verbindung aus symmetrischem Material, wobei ein aktives Lösungsmittel die Rolle des Katalysators spielen sollte; das asymmetrische Medium würde dann an die asymmetrischen Verhältnisse lebhaft erinnern, welche im pflanzlichen und tierischen Organismus herrschen und infolge deren aus optisch inaktiven einfachen Stoffen wie CO_2, H_2O, NH_3, NO_3K die Pflanze asymmetrische aktive bildet.

E. Fischer, der die Eigentümlichkeit der Fermente auf strukturchemisch identische, aber stereochemisch verschiedene Substrate verschieden zu wirken — die sogenannte stereochemische Spezifizität der Fermente — untersuchte[2]), und der zu ihrer Erklärung das Bild von Schloss und Schlüssel eingeführt hat, sagt[3]), dass dieses Bild „der experimentellen Forschung das ganz bestimmte und angreifbare Problem stellt, dieselben Unterschiede, welche wir in der enzymatischen Wirkung beobachten, bei einfacheren, asymmetrisch gebauten Substanzen von bekannter Konstitution aufzusuchen, und ich zweifle nicht daran, dass schon die nächste Zukunft uns hier wertvolle Resultate bringen wird". Wenn man nun die Fermente mit Berzelius, Schönbein, Ostwald u. a. als Katalysatoren betrachtet, so wäre also auch mit andern Worten die Aufgabe gestellt, bei einfach gebauten Katalysatoren die stereochemische Spezifizität aufzusuchen und die durch ihre eingehende Untersuchung (welche ja leichter als bei den Fermenten durchzuführen ist) gewonnenen Resultate auf die Enzyme selbst zu übertragen.

G. Bredig[4]) gelang es mit seinen Schülern, sehr viele Eigentümlichkeiten der Fermente, durch welche diese sich von den einfachen Katalysatoren wesentlich zu unterscheiden schienen, auch bei den anorganischen Katalysatoren aufzufinden und dadurch die Identität der Wirkungsweise der Fermente und Katalysatoren äusserst wahrscheinlich zu machen. Es seien hier die hohe Empfindlichkeit gegen Temperaturveränderungen und fremde Zusätze, das eigentümliche Zeitgesetz der Fermentreaktion, das Verschwinden der Fermente während der Reaktion erwähnt. Eine wichtige Lücke empfand er aber noch in der Reihe der Analogien, eine Lücke[5]), die wohl die eigentümlichste und interessanteste Eigenschaft

---

[1]) Über asymmetrische Synthese vgl. den theoretischen Teil dieser Arbeit.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 60 (1898).

[3]) Loc. cit S. 83.

[4]) Altes und Neues von der Katalyse, Biochem. Zeitschr. **6**, 283 (1907), und Elemente der chem. Kinetik in Spiro und Ashers Ergebn. d. Physiologie 1902, daselbst zahlreiche Literaturangaben.

[5]) Balcom, Dissertation Heidelberg 1905. G. Bredig, Biochem. Zeitschr. **6**, 303 (1907); Z. f. angew. Chemie **20**, 310 (1907).

der Fermente betraf, die stereochemische Spezifizität. Diese Lücke, welche, wie von Bredig vermutet[1]) wurde, nicht im Wesen der Sache lag, deren Bestehen vielmehr nur eine Frage der Zeit war, musste sich besonders fühlbar machen wegen der Meinungen, die ihretwegen in Physiologenkreisen herrschten. So sagt C. Oppenheimer[2]): „Für eine spezielle Natur der Fermentprozesse, gegen die Identifizierung mit einfachen Katalysen spricht vor allem ihre Spezifizität," und E. Abderhalden[3]): „Der Umstand, dass Fermente so sehr spezifisch wirken, d. h. nur Verbindungen von ganz bestimmter Konfiguration angreifen und sehr nahe Verwandte gänzlich unberührt lassen, zeigt deutlich, dass wir uns wenigstens bei den Fermentprozessen keineswegs mit der von Ostwald gegebenen Definition begnügen dürfen".

Die Untersuchung der Wirkung optisch aktiver Katalysatoren auf die beiden Antipoden einer reagierenden Verbindung war auch aus dem Grunde interessant, weil dadurch die Frage beantwortet würde, welche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die einfachste „Formänderung" des Moleküls[4]), die im Übergange von einem Antipoden zum andern besteht, hervorgerufen wird. Es wäre damit ein interessanter Beitrag zu einer systematischen Stöchiometrie der Reaktionsgeschwindigkeiten geliefert.

Besonders anreizend war der Gesichtspunkt, dass durch das Auffinden stereochemisch spezifischer Katalysatoren ein prinzipiell neuer Fall einer allgemeinen kinetischen Methode der Spaltung äusserlich kompensierter Stoffe gegeben wäre; einen Fall dieser allgemeinen Methode bildet die bekannte von W. Marckwald und A. McKenzie[5]) ausgearbeitete, worüber Näheres weiter unten angegeben wird.

Es hat denn auch an experimentellen Versuchen nicht gefehlt, um das anfangs definierte Problem zu lösen. Was zunächst die asymmetrische Synthese auf katalytischem Wege anbelangt, so sind die Versuche von F. S. Kipping und E. und O. Wedekind zu erwähnen. F. S. Kipping[6]) führte die Synthesen von Benzoin aus Benzaldehyd (mit *KCN*) und von Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd und *KCN* in konzentrierten alkoholischen Kampferlösungen und die Reduktionen von Brenztraubensäure und Methyläthylketon in konzentrierten Traubenzucker-

---

[1]) Z. f. angew. Chemie **20,** 311 (1907).
[2]) Die Fermente und ihre Wirkungen. 2. Aufl. 1903. S. 59.
[3]) Lehrb. d. Physiol. Chem. 2. Aufl. 1909. S. 621.
[4]) G. Bredig, loc. cit.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 469 (1901).
[6]) Proc. Chem. Soc. **16,** 226 (1901).

lösungen aus, erhielt aber in allen Fällen optisch inaktive Produkte. E. Wedekind und O. Wedekind[1]) liessen Methylbenzylanilin mit Allyljodid sich in optisch aktiven Lösungsmitteln, wie *d*-Limonen, *l*-Menthol, *l*-Chlormethylmenthyläther, vereinigen, erhielten aber auch immer inaktives Produkt, also die beiden stereomeren Methyl-allyl-benzyl-phenylammoniumjodide wurden stets in gleicher Menge gebildet.

Die stereochemische Spezifizität der Fermente hat E. Fischer[2]) dadurch nachzuahmen versucht, dass er die beiden *d*- und *l*-Kampfersäuren bei der Inversion des Rohrzuckers als Katalysatoren benutzte und die Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Fällen verglich. Mit diesem Versuch wäre ja identisch die Untersuchung, ob z. B. die *d*-Kampfersäure auf die Inversion des Rohrzuckers und seines (nicht bekannten) Spiegelbildes verschieden schnell einwirkt, was analog der verschiedenen Wirkung eines Fermentes auf die beiden Antipoden des Substrates wäre. Der Versuch fiel aber negativ aus, die beiden Geschwindigkeiten waren gleich. Ein ebenfalls negatives Resultat erhielt R. Caldwell[3]), als er bei der gleichen Reaktion die *d*- und *l*-Kampfer-β-sulfosäuren als Katalysatoren benutzte.

P. Walden[4]) führte die Hydroxylierung der *in*-Chlorbernsteinsäure mittels Kaliumhydroxydes in optisch aktivem *l*-Amylalkohol als Lösungsmittel aus, die resultierende Äpfelsäure erwies sich aber inaktiv.

R. W. Balcom[5]) untersuchte auf G. Bredigs Anregung die Zersetzungsgeschwindigkeit der *d*- und *l*-Kampfocarbonsäure in den Lösungsmitteln *d*- und *l*-Limonen, konnte aber zwischen den vier beobachteten Geschwindigkeiten keine ausserhalb der Versuchsfehler liegenden Unterschiede finden.

Es ist also zu ersehen, dass vor der vorläufigen Publikation dieser Arbeit[6]) kein dahinzielender Versuch das Problem gelöst hat. Zu erwähnen ist nur allenfalls der folgende, nicht sehr deutliche Satz in einer Abhandlung von H. Euler[7]): „Versuche haben ergeben, dass racemischer Weinsäureester durch optisch aktive Säuren asymmetrisch gespalten wird.“ Da aber weder ein Literaturzitat noch selbstausgeführte

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 456 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 83 (1898).

[3]) Proc. Roy. Soc. **74**, 184 (1904).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1846 (1899).

[5]) Dissertation Heidelberg 1905; G. Bredig und R. W. Balcom, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 740 (1908).

[6]) G. Bredig und K. Fajans, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 752 (1908).

[7]) Zeitschr. f. Physiol. Chemie **52**, 146 (1907) (der Redaktion zugegangen am 16. Mai 1907).

Versuche angegeben werden, und weil in einer spätern Publikation desselben Verfassers[1]), bei der Besprechung der Frage, das ganze Problem als ungelöst hingestellt und die frühere Mitteilung gar nicht erwähnt ist, so kann dieser wohl keine Bedeutung zugeschrieben werden.

Was endlich die zahlreichen Arbeiten anbelangt, in welchen optische Aktivierung nichtdrehender Verbindungen auf kinetischem Wege erreicht wurde, so soll weiter bei deren Besprechung gezeigt werden, dass in keinem Falle die Drehung durch Katalyse hervorgebracht wurde, worauf auch die entsprechenden Verfasser keinen Anspruch erhoben haben.

B. Experimenteller Teil.

I. Wahl des experimentellen Falles und Fragestellung.

Dank der Anregung des Herrn Prof. Bredig nahm ich das Problem in Angriff, und wir stellten uns zunächst die Aufgabe, einen Fall zu finden, in dem ein Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Antipoden einer reagierenden optisch aktiven Substanz in verschieden starkem Masse beeinflusst; asymmetrische Synthese durch Katalyse zu erzielen, habe ich experimentell nicht versucht, die Frage wird aber im theoretischen Teil auch näher besprochen werden und in Prof. Bredigs Laboratorium experimentell weiter verfolgt.

Als zu untersuchende Reaktion wurde die Zersetzung der Kampfocarbonsäure in Kampfer und Kohlendioxyd, die nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CHCOOH \\ | \\ CO \end{array}\right. = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CO \end{array}\right. + CO_2$$

vor sich geht, gewählt. Die Reaktion war von R. W. Balcom[2]) im hiesigen Institute bereits kinetisch untersucht worden und erwies sich in mehrern Lösungsmitteln als monomolekular und glatt verlaufend. Die beiden optischen Isomeren sind dank der schönen Methode von J. W. Brühl[3]) leicht zugänglich. Nun war die schwierigere Frage zu beantworten, welche Substanz als Katalysator für die Reaktion zu wählen ist, wenn man ein positives Resultat nach Berücksichtigung früherer Versuche und unserer Kenntnisse über die Katalyse im allgemeinen

[1]) H. Euler, Allgem. Chemie der Enzyme, Ergebn. d. Physiologie (herausgegeben von Asher und Spiro **6**, 243, verfasst Juli 1907).

[2]) Loc. cit., daselbst Näheres über die Reaktion und die Kampfocarbonsäure.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1305 (1903).

und insbesondere über die stereochemische Spezifizität der Fermente, deren Analogon ja gesucht wurde, erwarten will.

Von einem Katalysator im engsten und veralteten Sinne des Wortes, d. h. von einem Stoff, der in sehr kleiner Menge die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich ändert, konnte für die hier gewählte Reaktion zunächst nicht die Rede sein, denn es war bisher für sie keiner bekannt. Alles[1]), was man von ihrer Kinetik wusste, war, dass sie in verschiedenen Lösungsmitteln in weiten Grenzen verschiedene Geschwindigkeiten besitzt, wie man aus der folgenden von Balcom herrührenden Tabelle ersieht.

Temperatur 98·0°.

Lösungsmittel	$k \cdot 10^5$
Anilin	3250
Alkohol	1040
Benzol	848
Phenetol	736
Äther	302
Wasser	212

k bedeutet hier die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung.

Es kamen also auch für uns zunächst nur verschiedene Lösungsmittel, deren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ja ebenfalls als ein katalytischer[2]) angesehen wird, in Betracht. Die Wahl konnte sich auch selbstverständlich nur zwischen optisch aktiven Lösungsmitteln bewegen, denn unter symmetrischen Bedingungen verhalten sich ja die beiden Antipoden, mit Ausnahme des Drehungssinnes, in allen ihren Eigenschaften, also auch kinetisch, vollkommen gleich. Nun lehrten weiter die negativen Ergebnisse der frühern Versuche von E. Fischer, P. Walden und R. W. Balcom[3]), welche alle ja schon in optisch aktiven Lösungsmitteln[4]) gearbeitet haben, dass die Benutzung eines sogenannten indifferenten, mit dem Substrate in keiner nähern chemischen Beziehung stehenden Lösungsmittels keine günstigen Aussichten auf Erfolg verspricht. Anderseits gaben die herrschenden Ansichten über den Mechanismus der Fermentreaktionen einen wichtigen Wink. Es ist wohl die

[1]) Balcom, Loc. cit.

[2]) van't Hoff, Vorlesungen über theor. und physik. Chemie 1. Heft, S. 213; W. Ostwald, „Über Katalyse", Z. f. Elektroch. 7, 998; G. Bredig, Biochem. Zeitschr. 6, 303 (1907).

[3]) Vgl. S. 28.

[4]) Die wässerige Lösung des optisch aktiven Anions bei Fischer darf ja auch als ein solches angesehen werden. Vgl. G. Bredig und K. Fajans, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 754 (1908).

allgemeine Auffasung, die C. Oppenheimer[1]) in folgenden Worten äussert: „Die Fermentwirkung vollzieht sich in zwei Phasen: die erste ist die Bindung[2]) zwischen Ferment und Substrat mit Hilfe spezifisch bindender Gruppen. Für diese Bindung ist wahrscheinlich die sterische Konfiguration massgebend.“ Die zweite Phase besteht dann in der Zersetzung der gebildeten Verbindung in Reaktionsprodukte und Ferment. Auf dieser Vorstellung basiert ja auch die Erklärung der stereochemischen Spezifizität der Fermente, die ja zur Ausbildung jener nicht wenig beigetragen hat. Nach einem von E. Fischer[3]) gegebenen Bilde vermag sich nämlich mit dem asymmetrischen Ferment nur das eine Isomere des Substrates zu vereinigen, nur seiner Konfiguration entspricht die des Fermentes, wie ein asymmetrischer Schlüssel einem asymmetrischen Schlosse: wie aber der Schlüssel nicht mehr in das Spiegelbild dieses Schlosses passt, so kann auch die Vereinigung des andern Isomeren des Substrates mit dem Ferment nicht zustandekommen, und es muss dann bei ihm auch die zweite Phase des Prozesses ausbleiben. Dieses Bild, obwohl dessen Richtigkeit weiter unten in Frage gestellt wird, zeigt deutlich, welch grosse Rolle der Bindung zwischen Substrat und Ferment für die Existenz der stereochemischen Spezifizität zugeschrieben wurde. Es erschien Herrn Prof. Bredig deshalb besonders aussichtsvoll für unser Problem, als katalysierendes Lösungsmittel einen Stoff zu wählen, der mit dem Substrat in vorübergehende chemische Bindung einzugehen vermag, durch die Reaktion aber immer wieder regeneriert wird. Da wir als Substrat eine Säure hatten, empfahl es sich, zum Zwecke der chemischen Bindung als Lösungsmittel eine Base zu nehmen. Dass auch in basischen Lösungsmitteln die Reaktion vor sich geht, war aus den Versuchen von R. W. Balcom zu ersehen, der für Anilin sogar die grösste aller beobachteten Geschwindigkeiten fand. Es wurde also zunächst als katalysierendes Medium eine flüssige, optisch aktive Base genommen, nämlich das natürliche linksdrehende Nikotin. Wie sich bald herausstellte, war dieser Gedanke ein sehr glücklicher, denn er führte zum erwünschten Ziele. Einfache Überlegungen führten mich dann zur Benutzung anderer Lösungsmittel, Katalysatoren und Substrate, bevor sie aber wiedergegeben werden, müssen die gebrauchten Präparate und die Versuchsanordnung beschrieben werden.

---

[1]) Die Fermente, 2. Aufl. 1903, S. 66.

[2]) Vgl. auch V. Henri, Lois générales l'action des Diastases (1903, S. 123); S. Arrhenius, Immunochemie (1907, S. 40); E. Fischer, Organische Synthese und Biologie (Berlin 1908).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2992 (1894).

II. Präparate.

Inaktive Lösungsmittel: Acetophenon und Benzoesäureäthylester wurden von Merck bezogen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und einmal destilliert.

Säuren: *d*-, *l*- und *in*-Kampfocarbonsäuren und Bromkampfocarbonsäuren. Die *d*-Kampfocarbonsäure verdanken wir der Freundlichkeit der Höchster Farbwerke, denen wir auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen möchten. Durch zweimaliges Kristallisieren aus Benzol konnte sie ganz rein erhalten werden, was auch von R. W. Balcom angegeben wird[1]). Die *l*-Kampfocarbonsäure wurde aus einem von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig bezogenem *l*-Kampfer nach der Natriumamid[2])methode von J. W. Brühl[3]) dargestellt. Aus dem synthetischen Kampfer, den wir Herrn Prof. Aschan und der Chem. Fabr. a. Akt. vorm. E. Schering in Berlin verdanken, wurde nach derselben Methode, nachdem die geringe Rechtsdrehung des Kampfers durch Zugabe von *l*-Kampfer aufgehoben war, die völlig inaktive Kampfocarbonsäure erhalten, ebenso wurde ein *d*-Säurepräparat aus *d*-Kampfer dargestellt. Alle so erhaltenen Präparate wurden einmal aus Benzol kristallisiert. Der Schmelzpunkt der *d*- und *l*-Säure wurde in Übereinstimmung mit Balcom zu 127 bis 128° gefunden. Der Schmelzpunkt der inaktiven Säure war höher, 136° bis 137°, woraus zu schliessen ist, dass die Säure in festem Zustande eine racemische Verbindung darstellt. Die Reinheit sei durch folgende Analyse bewiesen, die bei jedem neuen Präparat mit gleichem Erfolge gemacht wurde: z. B. 0·5 g *l*-Säure verbrauchte 23·50 ccm (ber. 23·52 ccm) einer 0·1083-norm. Barytlauge, oder ~1 g *d*-Säure entwickelte bei seiner Zersetzung 0·2239 g CO_2, ber. 0·2244. Es wurde auch die optische Aktivität bestimmt: 1 g zu 10 ccm in abs. Alkohol gelöst gab im 1 dcm Rohr eine Drehung von:

d-Säure	+ 6·20°,	anderes Präparat	+ 6·18°,
l- „	— 6·18°,	„ „	— 6·20°.

Die spezifische Drehung im abs. Alkohol ist also $[\alpha]_D^{18} = \pm 61{\cdot}9°$[4])

Die benutzten Bromkampfocarbonsäuren waren nicht ganz rein.

---

[1]) Dissertation Heidelberg 1905, S. 9.

[2]) Das frische Natriumamid verdanken wir der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1305 (1903).

[4]) Balcom fand ± 64·0°.

Titrimetrisch wurde ihr Gehalt an reiner Säure gefunden: *d*-Säure 95·5%, *l*-Säure 94·5%, *in*-Säure 94·6%[1]).

Basen: Nikotin von Kahlbaum, wurde mit KOH getrocknet, im H_2-Strome destilliert, Siedep. 246 bis 247° (korr.). Die festen Alkaloide: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Strychnin, Brucin, Morphin, von Merck, wurden bis zur Konstanz des Gewichtes im Trockenschrank auf 110 bis 120° erhitzt[2]) und dann durch Schmelzpunktbestimmung identifiziert.

III. Versuchsanordnung.

Die Versuche bestanden in der Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Kampfocarbonsäuren und Bromkampfocarbonsäuren in verschiedenen Lösungsmitteln mit und ohne Katalysatoren. Das Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit wurde durch Wägung der ausgeschiedenen Menge Kohlendioxyds verfolgt, was folgendermassen geschah. Die abgewogene Säure und Base und das abpipettierte Lösungsmittel befanden sich in einem 30 ccm fassenden Rundkölbchen, das, mit Schliff und Quecksilberverschluss versehen, eine Gaszu- und -abführungsröhre besass; letztere war mit einem kleinen Kühler, durch den Leitungswasser floss, umgeben. Das Kölbchen befand sich in einem Wasserthermostaten. Die benutzte Temperatur lag je nach Umständen zwischen 40° und 90° und wird bei jedem Versuch angegeben werden. Um die Verdampfung des Wassers im Thermostaten zu verhindern, wurde seine Oberfläche mit einer dünnen Schicht Paraffinöl bedeckt. Das sich ausscheidende Kohlendioxyd wurde durch einen Stickstoffstrom (der von CO_2 und H_2O befreit war[3]), aus dem Reaktionskölbchen weggeblasen; der Gasstrom passierte den Kühler, wo das ein wenig verdampfende Lösungsmittel hauptsächlich kondensiert wurde, dann ein Gefäss nach Art eines langen, schmalen Waschfläschchens, das mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung[4]) umgeben war; weiter ging das Gas durch einen Dreiwegehahn und zwei Natronkalkröhren, welche das CO_2 absorbierten. Durch die Benutzung der Kältemischung war bezweckt, die Kondensation der verflüchtigten Dämpfe zu vervollständigen und die Temperatur des Gases niedriger als die der Natronkalkröhren

[1]) Näheres darüber vgl. Verh. d. Nat. Med. Ver. zu Heidelberg, loc. cit. 365.

[2]) W. Lenz, Z. f. anal. Chemie **27**, **551** (1888).

[3]) Bei den Versuchen mit Nikotin wurde der N_2 zur Befreiung von O_2 auch durch Natriumhydrosulfitlösung geleitet.

[4]) Diese befand sich in einem mit Filz umgebenen, durch Kork abgeschlossenen Glaszylinder.

zu halten, damit sich die letzten Anteile des mitgenommenen Dampfes in diesen nicht verflüssigen und dadurch das Gewicht der Röhren ändern. Nach den zwei Natronkalkröhren, die durch ein Vorlagerohr geschützt waren, folgte ein Blasenzähler. Zu bestimmten Zeiten wurde der Gasstrom mit dem Dreiweghahn in ein zweites Paar Natronkalkröhren umgesteuert, das erste inzwischen gewogen und so fort. Es konnten auf diese Weise oft gleichzeitig drei Versuche gemacht werden. Alle Glasverbindungen wurden mittels Druckschlauch hergestellt. Die Geschwindigkeit[1]) des Stickstoffstromes wurde so gewählt, dass ihre Vergrösserung die Resultate nicht mehr änderte, dass also die in dem untersuchten Intervall ausgeschiedene Kohlensäure vollständig in die Natronkalkröhren gelangte. Den Gasstrom stärker zu nehmen, als gerade nötig, war wegen der dann grössern Verdampfung des Lösungsmittels nicht ratsam. In besondern Versuchen wurde noch der Nachweis geführt, dass den Alkaloiden alle ihnen zugeführte Kohlensäure rasch genug entzogen werden kann. Eine abgewogene Menge von reinem Na_2CO_3 wurde durch verdünnte Schwefelsäure allmählich zersetzt und das sich entwickelnde CO_2 mittels eines trockenen und von CO_2 befreiten Wasserstoffstromes durch eine Trockenflasche, ein Fläschchen mit Nikotin, eine Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 (zum Abfangen des etwas verdampfenden Nikotins) in die Natronkalkröhren geführt. In zwei Versuchen ergab sich:

CO_2 gef. 0·4563 g, ber. 0·4573, also Fehler — 0·2 %.
„ „ 0·4237 „, „ 0·4291, „ „ — 1·3 %.

Da die benutzte CO_2-Menge doppelt so gross war, wie die in den eigentlichen Versuchen entwickelte, die Zeit ($1^1/_2$ Stunden) aber viel kleiner als bei diesen, so war es deutlich, dass bei der benutzten Gasstromgeschwindigkeit ein Zurückhalten des CO_2 durch Alkaloide und ähnliche Basen nicht zu befürchten war. Davon, dass die gebrauchte Kühlvorrichtung genügend war, um die Kondensation der verdampfenden Stoffe in den Natronkalkröhren zu verhüten, überzeugte ich mich auch in oft wiederholten blinden Wägungsversuchen.

In den folgenden Tabellen bedeutet: t die Zeit in Minuten, $A - x$ die noch vorhandene Menge Säure, ausgedrückt in Milligrammen des daraus abspaltbaren CO_2, k die Konstante, nach dem Gesetze erster Ordnung berechnet:

$$k = \frac{1}{0{\cdot}4343\, t} \lg_{10} \frac{A}{A-x}.$$

A entspricht der im Beginn der Zeitrechnung, also bei $t = 0$ (ca. 15

[1]) Sie betrug ungefähr 1 Liter N_2 pro Stunde für jedes Reaktionskölbchen.

bis 30 Minuten nach Hineinstellen der Reaktionsgefässe in den Thermostaten) noch vorhandenen unzersetzten Säuremenge, welche durch die von nun an bis zum Reaktionsende ausgeschiedenen Milligramme CO_2 ausgedrückt ist. Um möglichen Missverständnissen vorzubeugen, will ich hier ganz besonders hervorheben, dass in allen Fällen, wo nichts anderes angegeben ist, während der Dauer des Versuches das System vollkommen homogen war.

IV. Zersetzung der Kampfocarbonsäuren.

1. In optisch inaktiven Lösungsmitteln.

Das nun Folgende gibt ein Mass der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Versuche und beantwortet auch die Frage, ob die beiden optischen Isomeren sich in symmetrischen Medien kinetisch gleich verhalten.

Tabelle 1.
Anilin als Lösungsmittel.
Je 1 g Säure in 10 ccm[1]) Anilin bei 80·0°.

t	*d*-Säure: $A-x$	k	*l*-Säure: $A-x$	k
0	157·9	—	158·2	—
31	129·0	0·00652	129·3	0·00651
70	98·8	0·00670	100·1	0·00654
101	78·9	0·00687	80·2	0·00673
132	64·1	0·00683	65·3	0·00670
167	50·9	0·00678	52·1	0·00666
276	23·9	0·00684	25·1	0·00667
	Mittel:	0·00676	Mittel:	0·00663

Tabelle 2.
Acetophenon als Lösungsmittel.
Je 1 g Säure in 10 ccm Acetophenon bei 80·0°.
Versuch 1.

t	*d*-Säure: $A-x$	k	*l*-Säure: $A-x$	k
0	208·6	—	209·4	—
68	193·7	0·00109	193·9	0·00113
122	180·9	0·00117	181·7	0·00116
228	159·9	0·00117	161·0	0·00115
325	144·5	0·00113	144·2	0·00115
426	128·2	0·00114	129·1	0·00114
1370	43·6	0·00114	42·9	0·00116
1860	24·0	0·00116	24·3	0·00116
	Mittel:	0·00114	Mittel:	0·00115

[1]) Die Abmessung der Flüssigkeiten geschah in allen Fällen bei Zimmertemperatur.

t	d-Säure: $A-x$	k	l-Säure: $A-x$	k
		Versuch 2.		
0	217·7	—	215·2	—
60	202·3	(0·00122)	201·1	0·00113
123	189·5	0·00113	187·5	0·00112
180	176·8	0·00116	175·0	0·00115
238	165·4	0·00115	164·1	0·00114
350	145·7	0·00115	144·1	0·00115
505	122·3	0·00114	121·6	0·00113
1495	39·8	0·00114	40·4	0·00112
1955	23·7	0·00113	21·8	0·00117
	Mittel:	0·00114	Mittel:	0·00114

Wie man sieht, ist in Tabelle 2 die Übereinstimmung zwischen Versuch 1 und 2, die zu ganz verschiedenen Zeiten, mit verschiedenen Präparaten und sogar kleinen Unterschieden im Apparat ausgeführt wurden, eine sehr gute. Die angeführten Versuche lassen auch erkennen, dass, wie zu erwarten war, die beiden isomeren *d*- und *l*-Kampfocarbonsäuren in optisch inaktiven Medien, wie Anilin und Acetophenon, sich kinetisch vollkommen gleich verhalten, denn ihre Zersetzungsgeschwindigkeiten sind innerhalb der kleinen Versuchsfehler gleich. Die Reaktion folgt dem Gesetze erster Ordnung.

2. Im optisch aktiven Lösungsmittel.

Nun wurde aus den früher (S. 31) angegebenen Gründen die optisch aktive Base Nikotin als Lösungsmittel genommen. In diesen Versuchen wurde an Stelle des Kühlfläschchens eine kleine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure zur Absorption des etwas verdampfenden Nikotins gebraucht.

Tabelle 3.

Nikotin als Lösungsmittel bei 70·0°.

Je 1 g Säure.

d-Säure: t	$A-x$	k	l-Säure: t	$A-x$	k
in 3 ccm Nikotin			in 5 ccm Nikotin		
0	201·7	—	0	213·9	—
55	154·6	0·00484	22	194·8	0·00425
84	133·6	0·00490	96	140·0	0·00441
164	88·7	0·00501	136	117·9	0·00438
205	72·5	0·00499	185	95·1	0·00438
265	54·0	0·00497	262	68·0	0·00437
320	42·1	0·00490	327	51·0	0·00438
383	31·0	0·00489		Mittel:	0·00436
	Mittel:	0·00493			

d-Säure t	$A-x$	k	l-Säure t	$A-x$	k
in 5 ccm Nikotin			in 5 ccm Nikotin		
0	210·4	—	0	193·7	—
30	181·4	0·00494	22	175·3	0·00454
55	160·8	0·00489	96	126·2	0·00446
84	137·9	0·00503	136	106·2	0·00442
164	91·5	0·00508	185	85·6	0·00441
205	77·2	0·00489	262	61·2	0·00440
265	58·1	0·00486	327	46·0	0·00440
320	44·2	0·00488		Mittel:	**0·00444**
383	33·1	0·00483			
	Mittel:	**0·00493**			
in 10 ccm Nikotin			in 10 ccm Nikotin		
0	207·7	—	0	204·6	—
32	177·4	0·00493	32	178·3	0·00430
72	146·8	0·90482	112	127·0	0·00426
112	121·5	0·00479	153	107·6	0·00420
153	101·5	0·00468	264	66·9	0·00423
264	58·9	0·00477	346	48·2	0·00418
346	39·7	0·00478	452	31·9	0·00411
452	24·3	0·00475		Mittel:	**0·00421**
	Mittel:	**0·00479**			

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass auch hier der Reaktionsverlauf dem Gesetze erster Ordnung gut entspricht. Die Konstante für 1 g in 3 ccm Nikotin ist gleich der in 5 ccm. Der etwas kleinere Wert der Konstante in 10 ccm kann daher rühren, dass diese Versuche mit einem andern Nikotinpräparat gemacht wurden als die oben stehenden, oder vielleicht auch einem Fallen[1]) der Konstanten mit der Verdünnung entsprechen, womit auch das langsame Fallen der k-Werte für die einzelnen Versuche im Einklang stehen würde. Betrachten wir aber sogar diese kleinen Unterschiede als Versuchsfehler, und fassen wir die Resultate der Tabelle zusammen, so ergibt sich:

Tabelle 4.

Je 1 g.

d-Säure	k_d	l-Säure	k_l
in 3 ccm Nikotin	0·00493	in 5 ccm Nikotin	9·00436
„ 5 „ „	0·00493	„ 5 „ „	0·00444
„ 10 „ „	0·00479	„ 10 „ „	0·00421
Mittel:	**0·00488**	Mittel:	**0·00434**
Mittlerer Fehler 1%		Mittlerer Fehler 2%	

[1]) Da, wie später gezeigt wird, das Salz den geschwindigkeitsbestimmenden Bestandteil bildet, könnte dieses Fallen der Konstanten auf eine etwaige Steigerung der elektrolytischen Dissociation mit der Verdünnung zurückzuführen sein.

Es ist also der Unterschied von 12% in der Zersetzungsgeschwindigkeit von *d*- und *l*-Säure beträchtlich grösser als der mittlere Fehler der Resultate für k_d und k_l. Im *l*-Nikotin als Lösungsmittel ist also das Verhältnis $\frac{k_d}{k_l} = 1{\cdot}12$.

Wir wollen nun unser positives Resultat mit den negativen frühern Versuchen mit indifferenten Lösungsmitteln vergleichen. In der Lösung der Kampfocarbonsäure in Nikotin sind neben dem Salz (kampfocarbonsaurem Nikotin) die freie Säure, die eventuellen Ionen des Salzes und überschüssiges Nikotin, also indifferentes Lösungsmittel, vorhanden. Die Zersetzung der beiden freien Säuren in optisch aktivem Limonen ist nach R. W. Balcom[1]) gleich schnell, die der Ionen, die ja auch Spiegelbilder sind, würde wohl dasselbe Verhalten zeigen. Bekommen wir also im Nikotin für die beiden Isomeren verschiedene Geschwindigkeiten, so ist es, mit Limonen verglichen, höchst wahrscheinlich, dass die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht den freien Säuren oder Ionen, sondern hauptsächlich der Zersetzung der Salze zukommen, die ja als Nicht-Spiegelbilder (*d*-Säure-*l*-Base und *l*-Säure-*l*-Base) oder „Diastereomere"[2]) verschiedene Eigenschaften besitzen können. Ist dieser Gedanke richtig, so muss man auch in irgend einem optisch nicht aktiven, chemisch indifferenten Lösungsmittel einen Unterschied in der Zersetzungsgeschwindigkeit der beiden Säuren finden, wenn man sie nur mit dem Nikotin sich zum Salz hat vereinigen lassen. Diese Überlegung führte mich zur Untersuchung der Zersetzung der Kampfocarbonsäuren in optisch inaktiven Lösungsmitteln mit Nikotinzusatz.

3. In optisch inaktiven Lösungsmitteln mit Nikotinzusatz.

In diesen Versuchen wurde das Nikotin in einer der Säure ungefähr äquivalenten[3]) Menge genommen und in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst.

Der Zusatz von ungefähr 1 ccm Nikotin zu 20 ccm Nitrobenzol erhöht die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *d*-Säure von 0·00033 bis 0·00302, erhöht sie also auf das Neunfache. Wendet man hier die Mischungsregel für die Wirkung der Lösungsmittel[4]) an, mit 0·00488 für

[1]) Loc. cit.

[2]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie (2. Aufl.) I, (1) 101 (1907).

[3]) Der Grund dafür wird später angegeben (vgl. S. 62).

[4]) Vgl. A. von Hemptinne und A. Bekaert, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 225 (1899).

Nitrobenzol als Lösungsmittel bei 70·0°.

Tabelle 5.

1 g *d*-Säure in 20 ccm Nitrobenzol ohne Nikotin.

t	$A-x$	k
0	220·6	—
185	207·2	0·000339
388	194·4	0·000326
1335	139·2	0·000345
	Mittel:	**0·000333**

Tabelle 6.

Je 1 g Säure in 20 ccm Nitrobenzol mit 1·02 ccm Nikotin.

	d-Säure:		*l*-Säure:	
t	$A-x$	k	$A-x$	k
0	179·3	—	180·4	—
40	158·6	0·00307	162·4	0·00263
92	137·5	0·00289	139·8	0·00277
255	83·0	0·00302	88·0	0·00282
330	65·0	0·00307	70·4	0·00285
388	54·5	0·00307	58·8	0·00289
	Mittel:	**0·00302**	Mittel:	**0·00279**

das Nikotin, so würde man für das gewählte Gemisch 0·00055 berechnen, während das Experiment 0·00302 ergab. Dem Nikotin kommt also eine stark beschleunigende Wirkung zu, und man muss deshalb annehmen, dass durch den Zusatz des Nikotins zum Nitrobenzol ein anderes Individuum als die freie Säure zur Reaktion gebracht wird. Es kann entweder das kampfocarbonsaure Nikotin oder das durch seine Ionisation entstehende Anion sein. Da aber R. W. Balcom gezeigt hat, dass stark ionisiertes Natriumkampfocarbonat in wässeriger Lösung mehr als 30 mal langsamer zerfällt als die weit weniger ionisierte Säure, bleibt wohl nur die Annahme übrig, dass die beschleunigende Wirkung des Nikotins darauf zurückzuführen ist, dass anstatt der Kampfocarbonsäure nicht ihr Ion, sondern ihr schneller sich zersetzendes Nikotinsalz reagiert. Im besten Einklang mit diesem Schlusse steht die Tatsache, dass die Geschwindigkeit der *d*-Säure deutlich grösser als die der *l*-Säure ist, wie die Tab. 6 zeigt. Die k-Werte bei der *d*-Säure sind konstant, für die *l*-Säure zeigen sie einen schwachen Gang[1]), der grösste Wert ist aber noch kleiner als der Mittelwert für die *d*-Säure. Vergleicht man die Mittelwerte der beiden Säuren, so bekommt man $\frac{k_d}{k_l} = 1·08$. Dies Resultat ist aber auch nur so zu ver-

[1]) Auf diesen wird noch später (S. 47) eingegangen werden.

stehen, dass die nicht in Spiegelbildisomerie zueinander stehenden Salze das die Geschwindigkeit Bestimmende sind, was in bester Übereinstimmung mit dem beim Nikotin als Lösungsmittel gezogenen Schluss steht[1]).

Geht man jetzt zu andern Lösungsmitteln über, so findet man das gleiche Verhalten. In Xylol z. B. bei 70° ist $\frac{k_d}{k_l} = \frac{0{\cdot}0030}{0{\cdot}0026} = 1{\cdot}14$, wenn auf 1 g Säure 1·01 ccm Nikotin in 15 ccm Xylol kommt, während ohne Nikotin die Geschwindigkeit etwa zehnmal kleiner ist. Es sei hier noch angeführt:

Tabelle 7.

Acetophenon als Lösungsmittel bei 70·0°.

Je 1 g Säure in 10 ccm Acetophenon mit 1·0 ccm Nikotin.

	d-Säure:		*l*-Säure:	
t	*A — x*	*k*	*A — x*	*k*
0	210·1	—	198·9	—
37	189·7	0·00276	182·9	0·00227
70	174·5	0·00265	169·9	0·00225
111	155·7	0·00270	155·1	0·00224
155	136·6	0·00278	139·8	0·00227
268	99·8	0·00278	105·1	0·00238
338	80·9	0·00282	87·5	0·00243
417	63·1	0·00287	71·2	0·00246
	Mittel:	0·00277	Mittel:	0·00233

Auch hier ist der grösste Wert der einen schwachen Gang aufweisenden *k*-Werte der *l*-Säure kleiner als der kleinste für die *d*-Säure. Vergleicht man die Mittelwerte, so ergibt sich, dass in Acetophenon $\frac{k_d}{k_l} = 1{\cdot}19$ ist. Die Geschwindigkeitskonstante der *d*-, bzw. *l*-Säure ist mit Nikotinzusatz acht-, bzw. siebenmal grösser als die zu 0·000342 aus dem Temperaturkoeffizienten für 70° berechnete[2]) in Acetophenon allein.

Fasst man das bisher Gesagte zusammen, so findet man, dass in allen untersuchten Lösungsmitteln das Nikotin die Zersetzungsgeschwindigkeit der Kampfocarbonsäuren auf das Mehrfache (7 bis 10-fache) bringt, indem sein Salz zur Reaktion gebracht wird; dabei aber ist die Beschleunigung verschieden für die beiden Isomeren, denn das *d*-Salz zersetzt sich beim Nikotin in allen Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Xylol, Acetophenon und Nikotin selbst) schneller als das *l*-Salz.

[1]) Vgl. S. 38.

[2]) Siehe S. 54.

An späterer Stelle wird ausführlich gezeigt werden, dass die Wirkung des Nikotins als eine katalytische anzusehen ist.

Kommt dem Nikotin die beschleunigende Wirkung durch Salzbildung zu d. h. vermöge seiner basischen Natur, so war auch zu erwarten, dass auch andere Basen dieselbe Wirkung haben werden. Da jetzt die Wahl sich nicht mehr wie früher[1]) auf flüssige Basen zu beschränken brauchte, konnte man hoffen, durch Untersuchung einer grössern Anzahl von Alkaloiden Fälle mit grössern Unterschieden zwischen den beiden Isomeren als beim Nikotin und auch den umgekehrten Fall, wo nämlich die *l*-Säure schneller reagiert als die *d*-Säure, zu finden. Bei diesen Versuchen benutzte ich als Lösungsmittel Acetophenon, das den grössten Unterschied bei Nikotin gab und seines hohen Siedepunktes wegen für unsere Versuchsanordnung besonders geeignet war.

4. In Acetophenon mit Zusatz von Alkaloiden.

Ich konnte mich zunächst überzeugen, dass auch optisch inaktive Basen die Kampfocarbonsäurezersetzung beschleunigen, indem ich einen Versuch mit Benzylamin machte. Er ergab, dass Benzylamin, zu 1 g Säure in 10 ccm Acetophenon in einer der Säure ungefähr äquivalenten Menge (0·8 ccm) zugesetzt, die Zersetzung der *d*- und *l*-Säure, wie zu erwarten war, innerhalb der Versuchsfehler gleich beschleunigt, wobei der Mittelwert der mit dem Fortschreiten der Reaktion fallenden *k*-Werte bei 70° gegen 0·0045 betrug, also ungefähr noch zweimal grösser war als mit Nikotin als Katalysator, und 13 mal grösser als für die Zersetzung der freien Säure in Acetophenon.

Nun wurde die Wirkung verschiedener natürlicher Alkaloide untersucht, indem sie wie das Nikotin, als einsäurige Basen gerechnet, stets in einer der Säure äquivalenten Menge zugesetzt wurden.

a. Chinin als Katalysator.

Da das Auflösen der Base in Acetophenon nicht momentan erfolgte, musste darauf geachtet werden, dass mit der Zeitrechnung erst dann angefangen wurde, nachdem die Lösung vollkommen homogen geworden war. Um mich noch zu vergewissern, dass die beobachteten Unterschiede zwischen *d*- und *l*-Säure nicht etwa auf unnachweisbare kleine Verunreinigungen der Präparate zurückzuführen sind, wurden von beiden Isomeren je zwei zu ganz verschiedenen Zeiten hergestellte Präparate untersucht. Von den beiden *d*-Säurepräparaten war das eine (Versuch 2)

[1]) Vgl. S. 31.

aus Kampfer von mir dargestellt, während das andere (Versuch 1) aus der von den Höchster Farbwerken bezogenen Säure durch Umkristallisieren gewonnen war[1]).

Tabelle 8.

Je 1 g Säure mit 1·65 g Chinin und 10 ccm Acetophenon bei 75·0°.

	d-Säure:			*l*-Säure:		
t	*A* — *x*	*k*	% Umsatz	*A* — *x*	*k*	% Umsatz
Versuche 1.						
0	216·3	—	—	211·9	—	—
20	196·5	0·00480	9·1	186·1	0·00649	12·2
40	179·0	0·00473	17·3	161·6	0·00678	23·7
72	153·8	0·00474	28·9	127·4	0·00707	39·9
112	124·8	0·00491	42·3	93·2	0·00733	56·0
205	78·2	0·00496	63·8	47·8	0·00726	77·4
290	47·6	0·00522	78·0	23·2	0·00761	89·1
	Mittel:	0·00491		Mittel:	0·00709	
Versuche 2.						
0	199·2	—	—	195·0	—	—
20	180·0	0·00507	9·6	169·0	0·00715	13·3
53	152·0	0·00510	23·7	130·6	0·00756	33·0
75	134·8	0·00521	32·3	109·2	0·00773	44·0
108	114·2	0·00515	42·7	83·0	0·00791	57·4
175	78·4	0·00533	60·6	48·5	0·00795	75·1
260	48·8	0·00541	75·5		Mittel:	0·00766
461	15·6	0·00540	92·2			
	Mittel:	0·00524				

Wie die Tabelle 8 zeigt, haben die *k*-Werte einen deutlichen Gang, auf den später noch eingegangen wird. Dem Vergleich der Mittelwerte kann also nur eine schätzende Bedeutung zugeschrieben werden. Der Mittelwert für die beiden Versuche ist bei der *d*-Säure 0·00507, bei der *l*-Säure 0·00738. Das Verhältnis $\frac{k_l}{k_d} = 1{\cdot}46$. Die *l*-Säure zersetzt sich also um 46% schneller als die *d*-Säure, während die Abweichungen vom Mittelwert der beiden Versuche bei der *l*-Säure 4%, bei der *d*-Säure 3% ausmachen.

Besonders übersichtlich wird das Resultat in graphischer Darstellung der Versuchsdaten. In der beistehenden Fig. 1 ist als Abszisse die Zeit, als Ordinate der prozentuale[2]) Umsatz $\left(\text{also } \frac{x}{A}\, 100\right)$ gewählt.

[1]) Vgl. das Kapitel „Präparate", S. 32.

[2]) Da die Anfangskonzentrationen in allen Versuchen sehr annähernd die gleichen sind, darf auch hier bei dem nicht streng erfüllten Gesetze erster Ordnung der prozentuale Umsatz zum Vergleich dienen.

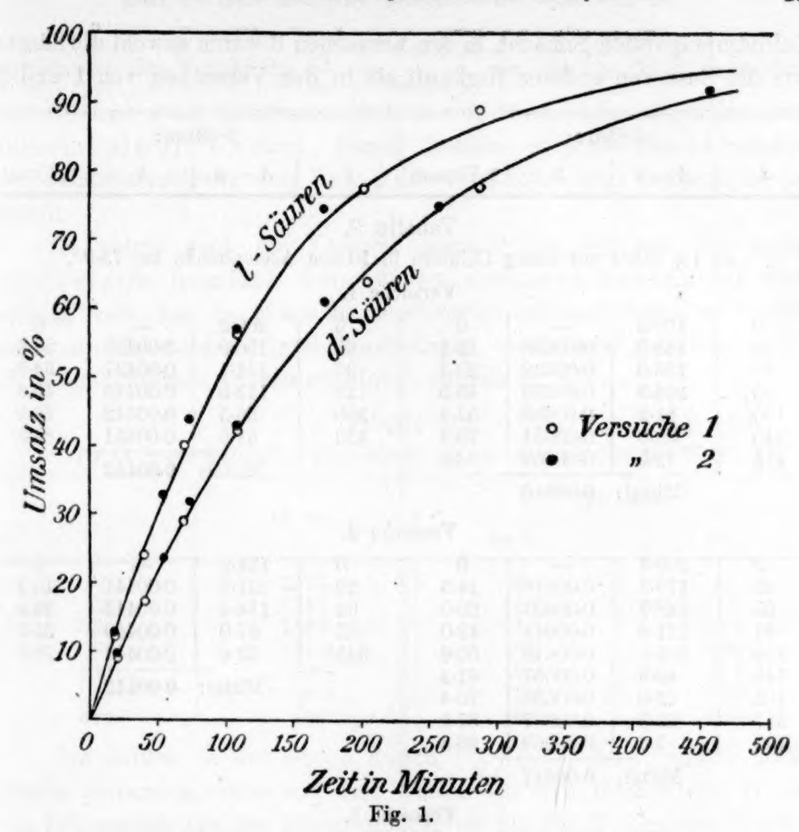


Fig. 1.

Man erkennt ohne weiteres, dass der Unterschied zwischen *l*- und *d*-Säure bedeutend die Versuchsfehler oder Präparatenunterschiede überragt.

Vergleicht man noch obige *k*-Werte mit dem bei 75° für Acetophenon ohne Katalysator zu 0·000629 berechneten[1]), so sieht man, dass das Chinin die Geschwindigkeit der *d*-Säure auf das Achtfache, die der *l*-Säure etwa auf das Zwölffache bringt.

Man kann aus den Kurven ablesen, dass 50% Umsatz bei der *l*-Säure nach 92 Minuten, dagegen bei der *d*-Säure erst nach 135 Minuten erreicht sind.

b. Chinidin als Katalysator.

Hier gelten dieselben Bemerkungen wie bei Chinin. Die Versuche 1 und 2[2]) waren mit den gleichen Säurepräparaten, aber verschiedenen

[1]) Siehe S. 54. [2]) Versuche 2 sind das Mittel aus ie zwei sehr gut übereinstimmenden Parallelversuchen.

Chinidinpräparaten gemacht, in den Versuchen 3 waren sowohl die Säuren wie die Base von anderer Herkunft als in den Versuchen von 1 und 2.

Tabelle 9.

Je 1 g Säure mit 1·65 g Chinidin in 10 ccm Acetophenon bei 75·0°.

d-Säure:				*l*-Säure:			
t	*A — x*	*k*	% Umsatz	*t*	*A — x*	*k*	% Umsatz
			Versuche 1.				
0	192·5	—	0	0	200·2	—	0
25	163·5	0·00653	15·1	65	150·9	0·00435	24·6
55	136·0	0·00632	29·3	96	131·1	0·00437	34·5
95	104·9	0·00639	45·5	128	113·5	0·00443	43·3
135	81·2	0·00639	57·8	250	66·3	0·00442	66·9
245	38·8	0·00654	79·9	410	31·5	0·00451	84·3
415	12·5	0·00659	93·5		Mittel:	**0·00442**	
	Mittel:	**0·00646**					
			Versuche 2.				
0	209·7	—	0	0	151·1	—	0
25	179·7	0·00618	14·3	32	131·2	0·00441	13·2
55	148·9	0·00623	29·0	63	114·3	0·00443	24·3
85	121·6	0·00641	42·0	185	67·0	0·00440	55·7
110	103·5	0·00642	50·6	345	32·6	0·00444	78·3
145	80·9	0·00657	61·4		Mittel:	**0·00442**	
185	62·0	0·00659	70·4				
317	25·3	0·00667	87·9				
492	7·8	0·00669	96·3				
	Mittel:	**0·00647**					
			Versuche 3.				
0	181·5	—	0	0	185·7	—	0
23	158·8	(0·00568)	12·5	23	171·0	(0·00353)	7·9
70	115·7	0·00643	36·6	70	138·4	0·00420	25·5
120	83·6	0·00643	53·9	120	113·2	0·00412	39·0
222	40·7	0·00673	77·6	222	72·2	0·00426	61·1
373	14·6	0·00676	92·0	373	36·8	0·00434	80·2
	Mittel:	**0·00659**			Mittel:	**0·00423**	

Wie zu erkennen ist, stimmen die ersten zwei Versuche bei beiden Säuren ausgezeichnet überein. Die Versuche 3 weichen von ihnen etwas ab und sind weniger genau als die vorherigen (sie sind ein halbes Jahr früher gemacht worden), was schon aus dem bedeutend niedrigen Wert der Konstante für 23 Minuten hervorgeht (wahrscheinlich wurde zu früh mit der Zeitrechnung angefangen); ihre Genauigkeit reicht aber vollkommen aus, um zu zeigen, dass auch ein Wechsel der Säurepräparate die hier ziemlich grosse Differenz zwischen *d*- und *l*-Säure vollkommen bestehen lässt. Auch hier wie in frühern Versuchen steigen im allgemeinen die *k*-Werte etwas mit der Zeit. Bestimmt man für die

Mittelwerte das Verhältnis $\frac{k_d}{k_l} = \frac{0{\cdot}00647}{0{\cdot}00442} = 1{\cdot}46$, so findet man, dass mit Chinidin als Katalysator sich die *d*-Säure um 46% schneller zersetzt als die *l*-Säure. Durch Chinidin wird die Geschwindigkeit der *d*-Säurezersetzung aufs Zehn-, die der *l*-Säure aufs Siebenfache gebracht.

Es wurde auch ein Versuch gemacht, in welchem ein äquimolekulares Gemisch der beiden isomeren Säuren zur Zersetzung kam, um die Frage zu beantworten, ob sich dieses so verhält, als wenn die beiden Säuren unabhängig voneinander reagierten, oder ob Komplikationen (Racematbildung) eintreten:

Tabelle 10.

1 g *in*-Säure mit 1·65 g Chinidin in 10 ccm Acetophenon bei 75·0°.

t	$A-x$	% Umsatz	
		beob.	ber.
0	197·2	0	0
25	174·1	11·7	11·5
55	148·2	24·8	24·5
95	121·2	38·5	40·0
135	98·8	49·9	51·5
245	56·4	71·4	73·0
415	23·0	88·3	89·5

Die Zahlen in der letzten Rubrik (% Umsatz ber.) wurden in der Weise gewonnen, dass aus den Werten für den Umsatz der *d*- und der *l*-Säure, die aus den folgenden Kurven der Fig. 2 abgelesen wurden, für jeden Zeitpunkt das Mittel genommen wurde. Der Vergleich dieser Zahlen mit den beobachteten und auch die nachstehende Figur zeigen, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der *in*-Säure zwischen die der beiden aktiven fällt, sie ist aber um ein Geringes kleiner als das Mittel derselben. Das kann vielleicht in Racematbildung seinen Grund haben (vgl. S. 52). Die nachstehende Fig. 2 gibt die Resultate in graphischer Darstellung wieder.

Aus ihr lässt sich ablesen, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen die angewandte Menge der *d*-Säure nach 107 Minuten, die der *l*-Säure nach 157 Minuten zu 50% zersetzt ist.

c. Mechanismus der Reaktion.

Die Versuche mit Chinin und Chinidin im vorangehenden Kapitel sind herausgegriffen aus einer Reihe von Versuchen mit mehrern Alkaloiden, weil jene Alkaloide die grössten Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den beiden optisch isomeren Säuren überhaupt

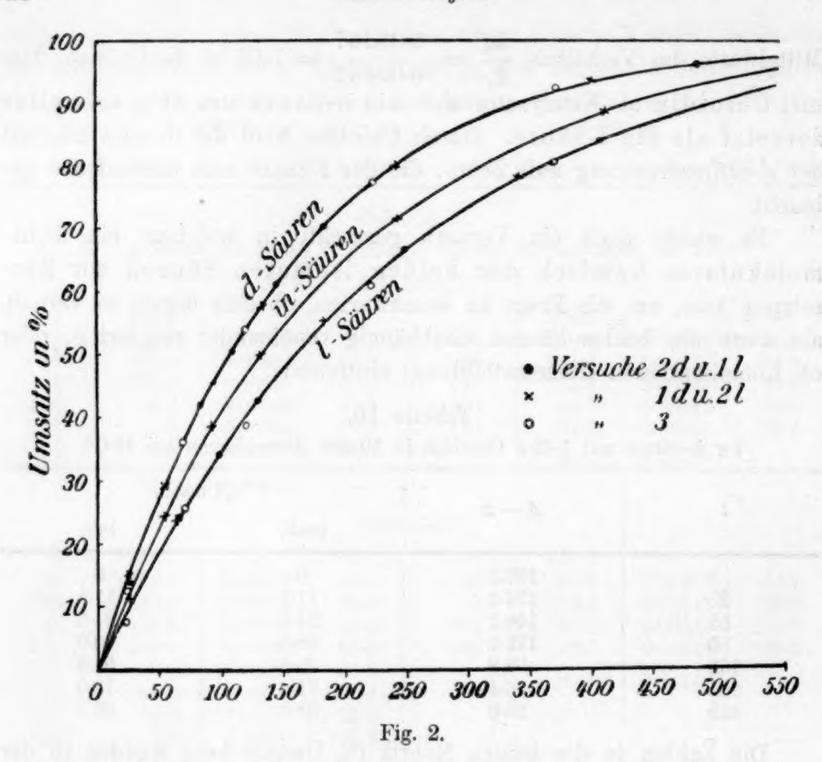


Fig. 2.

ergaben. Es sind noch untersucht worden: Cinchonin, Cinchonidin, Morphin, Brucin und Strychnin. Alle diese Basen sind in Acetophenon schwer löslich, dagegen ihre kampfocarbonsauren Salze leicht. Man kann sich davon überzeugen, wenn man z. B. *d*-Kampfocarbonsäure und Cinchonin in äquivalenter Menge nimmt und mit Acetophenon versetzt: dann bleibt ein kleiner Teil ungelöst. Der Zusatz eines Überschusses der Säure zu dieser Lösung bewirkt aber ihr Homogenwerden. Das ist nur so zu deuten, dass in der Lösung ein G l e i c h g e w i c h t besteht, $\frac{C_{\text{Salz}}}{C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Base}}} = K$, wo C_{Base} nicht über den kleinen Wert der Löslichkeit des Cinchonins steigen kann. Ist ein grösserer Überschuss an Säure vorhanden, so wird C_{Base} infolge der Massenwirkung so gering, dass es kleiner als diese Löslichkeit ist. Wäre aber der zuerst ungelöste Teil das Salz, so müsste ein Hinzufügen der Säure eine Vermehrung des Niederschlages hervorrufen. Die Tatsache, dass die Bindung der Kampfocarbonsäure mit den Basen in der Lösung keine praktisch vollständige ist, sondern zu einem messbaren Gleichgewichte führt, lässt sich wohl auch auf die in Acetophenon löslichen Basen Nikotin, Chinin und

Chinidin ausdehnen und gibt dann eine Erklärung für das Ansteigen der k-Werte mit Fortschreiten der Reaktion, das in den meisten Versuchen in inaktiven Lösungsmitteln mit Zusatz von Nikotin, Chinin und Chinidin zu beobachten war. (Vgl. Tabelle 6 bis 9.) Am Anfange des Versuches befinden sich die Säure und Base in äquivalenter Menge, und es besteht ein Gleichgewicht, bei welchem ein gewisser Teil der Säure als Salz vorliegt. Je mehr von der Säure zersetzt ist, in je grösserem Überschusse sich also die Base befindet, ein um so grösserer Teil der Säure wird dem Massenwirkungsgesetz zufolge gebunden. Da aber die massgebende Geschwindigkeit proportional der Salzmenge, also der gebundenen Säuremenge ist, die Ausrechnung der Versuche aber so geführt wurde, als ob die Geschwindigkeit der ganzen Säuremenge proportional wäre, so muss in den Fällen, wo das Gleichgewicht nicht zu sehr auf der Seite des ungespaltenen Salzes liegt, ein Anstieg der k-Werte resultieren. Wäre die Gleichgewichtskonstante K bekannt, so könnte man den Einfluss dieses Faktors berücksichtigen (wodurch allerdings ziemlich komplizierte Formeln zustande kommen), und man würde dann wahrscheinlich wirklich konstante Werte für k bekommen. Die Bestimmung dieses Gleichgewichtes, welche bei niedern Temperaturen wohl sich wird ausführen lassen, ist auch deshalb von Interesse, weil voraussichtlich seine Lage für die beiden optisch isomeren Säuren mit einer bestimmten Base nicht die gleiche ist, denn die Salze sind keine Spiegelbilder. Daraus sieht man aber auch, dass der Unterschied in der Zersetzungsgeschwindigkeit der beiden Säuren in unserem Falle von zwei Faktoren seinen Ursprung haben kann, die sich gegenseitig stärken oder schwächen können. Einerseits kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Salze, selbst wenn sie in gleicher Konzentration vorhanden sind, verschieden sein, anderseits kann aber auch ein verschiedener Bruchteil der Säure zur Salzbildung herangezogen sein. Im Falle des Nikotins (Tabelle 6 und 7) z. B. scheint der Gang der k-Werte bei der l-Säure ein deutlicherer zu sein. als bei der d-Säure, was auf eine stärkere Bindung der d-Säure hindeutet. Hier wirken also die Lage des Gleichgewichtes der Salzbildung und der Unterschied der Geschwindigkeit der Salzzersetzung in gleicher Richtung. Beim Chinin und Chinidin scheint aber der Gang gerade bei der sich schneller zersetzenden Säure ein stärkerer zu sein, die beiden Faktoren wirken also im entgegengesetzten Sinne auf den Unterschied der Geschwindigkeiten, und würde man hier die wirklichen k-Werte der Salzzersetzung vergleichen, so müssten sich noch grössere Unterschiede zeigen. Alle diese speziellen Schlüsse sind auch der experimentellen Prüfung zugänglich,

einstweilen können sie nicht als sicher hingestellt werden, weil einerseits hier vielleicht noch andere Faktoren mitspielen, anderseits aber die Versuchsfehler die kleinen Differenzen hier verdecken oder auch zum Teil hervorrufen können.

Zur völligen Klarlegung der Verhältnisse wird auch die nähere Untersuchung des Verlaufes der Reaktion beim Unterschusse der Base nötig sein. Ein in dieser Richtung gemachter Versuch sei hier angegeben:

Tabelle 11.

Je 1 g Säure mit der angegebenen Menge Chinidin in 10 ccm Acetophenon bei 85·0°.

t	*d*-Säure mit 0·4 g		*l*-Säure mit 0·4 g		*l*-Säure mit 0·6 g Chinidin	
	$A-x$	% Umsatz	$A-x$	% Umsatz	$A-x$	% Umsatz
0	196·3	0	195·1	0	191·2	0
22	168·3	14·3	168·4	13·7	156·8	18·0
42	142·1	27·6	144·4	26·0	126·9	33·6
57	120·1	38·8	127·7	34·5	106·3	44·4
83	88·0	55·2	98·9	49·3	75·1	60·7
109	57·5	70·7	71·9	63·1	48·5	74·6
130	36·6	81·4	53·7	72·5	33·4	82·5
158	17·8	90·9	36·7	81·2	19·6	89·7
188	7·9	96·0	22·7	88·3	12·0	93·7
238	—	—	9·4	95·2	5·0	97·4

Für den Fall, dass die Bindung der Base an die Säure eine praktisch vollständige ist, d. h., dass der im Unterschusse vorhandene Bestandteil quantitativ gebunden ist, muss man erwarten, dass mit einem Unterschusse der Base anfangend bis zum Augenblick, wo die Säuremenge äquivalent der der Base wird, die Geschwindigkeit der Reaktion sich zusammensetzt aus der konstanten Geschwindigkeit des Salzes, dessen Konzentration ja bis dahin unverändert bleibt, und aus der der überschüssigen Säure. Von diesem Momente ab kommt nur noch die Geschwindigkeit des Salzes, die dann nach dem Gesetze erster Ordnung abfallen wird, in Frage, denn freie Säure ist nicht mehr vorhanden. Wir haben also zwei Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 B + k_2 (A - B - x) \tag{1}$$

und:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A - x), \tag{2}$$

welche für die erste, bzw. zweite Periode gelten. A, x und t haben in Gleichung (1) die bisherige Bedeutung, B ist die Menge der Base, die selbstverständlich in demselben Äquivalentmasse angegeben werden muss, wie die von A und x. A und x in Gleichung (2) sind von

einem spätern Moment an zu zählen als dem der Neutralisation. k_1 ist die Geschwindigkeitskonstante der Salzzersetzung, k_2 die der Säurezersetzung.

Die Integration der Gleichungen ergibt:

$$\log\left[1 - \frac{k_2 x}{k_2(A-B)+k_1 B}\right] = -0{\cdot}4343\, k_2 t \qquad (1)$$

und:

$$\frac{1}{t}\log\frac{A}{A-x} = 0{\cdot}4343\, k_1. \qquad (2)$$

Um die Richtigkeit der Gleichung (1) zu prüfen, ist es am einfachsten, aus bekannten k_1 und k_2 die Werte von x für verschiedene t zu berechnen und diese mit den gefundenen zu vergleichen. Nun konnte k_2 für die hier benutzte Temperatur von 85° aus der gemessenen Geschwindigkeit der Säure in Acetophenon bei 80° und 90° berechnet werden und ergab sich zu 0·00203 (vgl. S. 54). k_1 ergibt sich aus Gleichung (2), die man vom Punkte der Neutralisation (oder später) anzuwenden hat. Dieser Punkt ist für 0·6 g Chinidin der, wenn noch 0·0814 g CO_2 zu entwickeln sind, für 0·4 g Chinidin der, wenn dieser CO_2-Wert 0·0543 beträgt. Das sind auch die Werte von B.

Das Resultat der Rechnung ist:

Tabelle 12.

d-Säure mit 0·4 g			*l*-Säure mit 0·4 g			*l*-Säure mit 0·6 g Chinidin		
t	$A-x$	k_1	t	$A-x$	k_1	t	$A-x$	k_1
0	36·6	—	0	36·7	—	0	75·1	—
28	17·8	0·0257	30	22·7	0·0160	26	48·5	0·0168
58	7·9	0·0264	80	9·4	0·0170	47	33·4	0·0172
	Mittel:	**0·0260**		Mittel:	**0·0165**	75	19·6	0·0179
						105	12·0	0·0175
						155	5·0	0·0175
							Mittel:	**0·0174**

Es ist zu ersehen, dass sowohl für die einzelnen Versuche, als auch zwischen den zwei Versuchen mit *l*-Säure eine Übereinstimmung der k-Werte besteht, wie sie für diese kleinen Mengen von CO_2, wo Versuchsfehler schon stark mitspielen, nicht besser zu erwarten ist. Es ist auch hier bei 85° wie bei 75° (S. 44) das *d*-Salz, das sich schneller zersetzende und das Verhältnis $\frac{k_d}{k_l} = \frac{0{\cdot}0260}{0{\cdot}0170} = 1{\cdot}53$, gegen 1·46 bei 75°. Jetzt können wir auch in Tabelle 13 versuchen, den ersten Teil des Reaktionsverlaufes durch die integrierte Gleichung (1) auszudrücken. Es wurde bei der Ausrechnung für k_1 bei *l*-Säure der Werte 0·0174

benutzt, weil er wegen der grössern CO_2-Menge mehr Vertrauen erweckt, für *d*-Säure 0·0260, für k_2 0·00203.

Tabelle 13.

t	*d*-Säure mit 0·4 g			*l*-Säure mit 0·4 g			*l*-Säure mit 0·6 g Chinidin		
	$x_{ber.}$	$x_{beob.}$	$x_{ber.} - x_{beob.}$	$x_{ber.}$	$x_{ber.}$	$x_{ber.} - x_{beob.}$	$x_{ber.}$	$x_{beob.}$	$x_{ber.} - x_{beob.}$
22	36·5	28·0	8·5	26·5	26·7	— 0·2	35·2	34·4	0·8
42	68·4	54·2	14·2	49·7	50·7	— 1·0	65·9	64·3	1·6
57	91·5	76·2	15·3	66·4	67·4	— 1·0	88·2	84·9	3·3
83	129·9	108·3	21·6	94·3	96·2	— 1·9			
109	166·2	138·8	27·4	120·7	123·2	— 2·5			

Während bei der *l*-Säure die Werte $x_{ber.} - x_{beob.}$ nur gering sind, übersteigen sie bei der *d*-Säure stark die Versuchsfehler. Eine Erklärung dieses Verhaltens ergibt sich vielleicht[1]) aus dem schon früher (S. 47) wahrscheinlich gemachten Schlusse, dass die *l*-Säure stärker an die Base gebunden ist als die *d*-Säure. Die Werte $x_{ber.}$ wurden nämlich ja unter der Annahme berechnet, dass die unterschüssige Base vollkommen gebunden ist. Ist dies nicht der Fall, so müssen die $x_{beob.}$ kleiner sein als $x_{ber.}$, und der Unterschied $x_{ber.} - x_{beob.}$ muss mit der Zeit steigen. Dies ist auch bei der *d*-Säure in der Tat der Fall. Die gute Übereinstimmung zwischen $x_{ber.}$ und $x_{beob.}$ bei der *l*-Säure spricht für eine stärkere Bindung, also qualitativ in bester Übereinstimmung mit S. 47. Es wird sehr lohnend sein, diese Verhältnisse durch Bestimmung der Lage des Gleichgewichtes zwischen Säuren und Base auch quantitativ zu verfolgen, um die hier gezogenen Schlüsse auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die Fig. 3 gibt den Verlauf der Versuche wieder.

Was die S. 46 erwähnten Versuche mit den in Acetophenon schwerlöslichen Basen anbelangt, so sei hier nur erwähnt[2]), dass ein unzweifelhafter Unterschied zwischen der *d*- und *l*-Säure nur mit Cinchonin zu beobachten war: bei 75° war das Mittel der ansteigenden *k*-Werte bei *d*-Säure 0·0066 (aus zwei innerhalb 5% übereinstimmenden Versuchen), bei *l*-Säure 0·0080. Mit andern Basen übertrafen die Unterschiede nicht sicher die Versuchsfehler.

Die *k*-Werte bei 75° lagen bei den verschiedenen Basen zwischen 0·0043 und 0·010, während ohne Basen $k = 0·00063$ ist.

Die Resultate zeigen, dass in allen Fällen die Zersetzung der Kampfocarbonsäure durch Basen beschleunigt wird. Diese Tatsache

[1]) Ein zu hoher Wert für k_1 würde in derselben Weise das Resultat beeinflussen.

[2]) Näheres vgl. Verh. d. Naturhist. Med. Ver. zu Heidelberg. Loc. cit. 386.

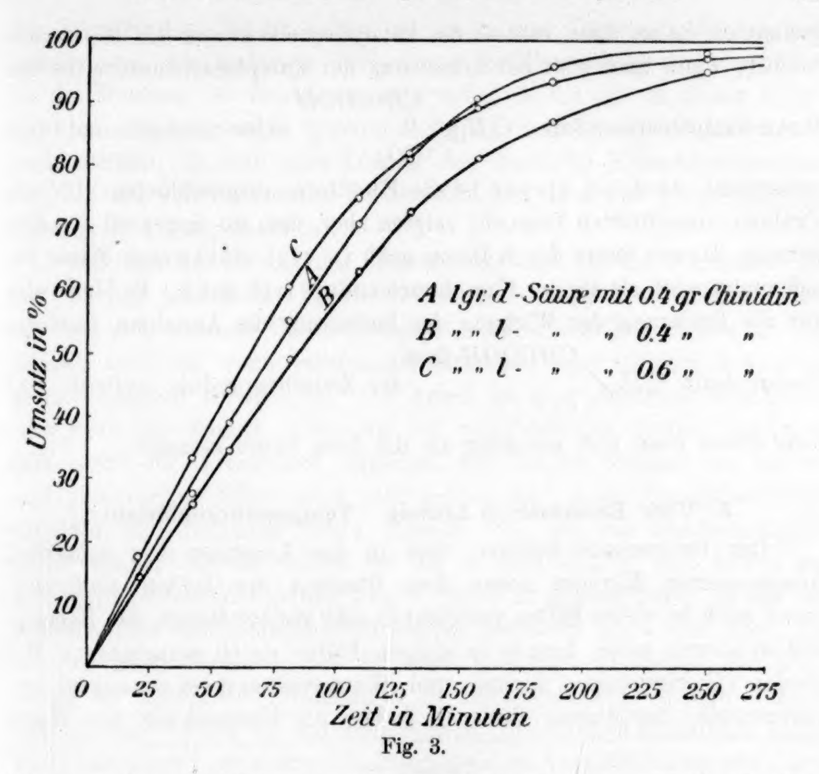


Fig. 3.

gibt uns eine gute Erklärung dafür, dass im basischen Anilin die Zersetzung schneller als in andern Lösungsmitteln vor sich geht (vgl. S. 30) und in Nikotin noch schneller als in diesem:

$$k_{\text{Anilin } 98^0} : k_{\text{Benzol } 98^0} = 325 : 85, \quad \text{und} \quad k_{\text{Nikotin } 70^0} : k_{\text{Benzol } 68^0} = 46 : 3.$$

Für die Erklärung dieser beschleunigenden Wirkung der Basen konnten folgende Annahmen gemacht werden: dass das Salz $C_8H_{14}\Big<\begin{matrix} CHCOOH\text{-Base,} \\ | \\ CO \end{matrix}$ oder das Salz $C_8H_{14}\Big<\begin{matrix} C.COOH \\ \| \\ C(OH)\text{-Base} \end{matrix}$ oder auch $C_8H_{14}\Big<\begin{matrix} C.COOH\text{-Base} \\ \| \\ C(OH) \end{matrix}$ sich schneller zersetzt als die freie Säure. Dass ein kleiner Teil der Base auch in der Endform gebunden sein könnte, ist dank dem Befunde von J. W. Brühl und H. Schröder[1]), dass die Ester der Kampfocarbonsäure in natriumalkoholathaltigem Alkohol gelöst in der Enolform vorliegen, wahrscheinlich. Handelte es sich aber nur um die zwei letzt-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 1; **51**, 513 (1905).

genannten Salze, dann müsste die katalytische Wirkung der Basen ausbleiben, wenn man statt der Zersetzung der Kampfocarbonsäure die der Bromkampfocarbonsäure $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CBrCOOH\\ |\\ CO\end{array}\right.$ in Bromkampfer und CO_2[1]) untersucht, denn bei dieser ist die Enolform ausgeschlossen. Die zur Prüfung ausgeführten Versuche zeigten aber, dass im Gegenteil die Zersetzung dieser Säure durch Basen noch in viel stärkerem Masse beschleunigt wird, als die der Kampfocarbonsäure (vgl. S. 54). Es bleibt also für die Erklärung der Wirkung der Basen nur die Annahme, dass das Carboxylsalz $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CHCOOH\text{-Base}\\ |\\ CO\end{array}\right.$ als Zwischenprodukt auftritt, und dass dieses eben sich schneller als die freie Säure zersetzt.

5. Über Racemate in Lösung. Temperaturkoeffizient.

Der theoretische Schluss, dass in den Lösungen von äusserlich kompensierten Körpern neben dem Gemisch der beiden Antipoden, wenn auch in vielen Fällen vielleicht in sehr kleiner Menge, das Racemat mit existieren muss, konnte in einigen Fällen durch verschiedene Methoden (Gefrierpunkt-, Dichte- und Wärmetönungsbestimmungen) experimentelle Bestätigung finden[2]), indem die Unterschiede der Werte

Tabelle 14.

Je 1 g Säure in 10 ccm Acetophenon bei 90·0° (ohne Alkaloid).

t	d-Säure		l-Säure		in-Säure[3]	
	$A-x$	k	$A-x$	k	$A-x$	k
0	199·8	—	194·7	—	199·7	—
35	175·8	0·00366	172·8	0·00341	177·3	0·00340
65	157·0	0·00371	153·3	0·00368	159·0	0·00351
100	139·8	0·00357	135·9	0·00360	141·1	0·00347
145	120·8	0·00347	117·0	0·00351	122·3	0·00338
180	105·0	0·00357	102·1	0·00359	107·2	0·00346
300	70·0	0·00350	68·0	0·00351	72·5	0·00338
420	45·4	0·00353	43·8	0·00355	46·1	0·00349
	Mittel:	**0·00357**	Mittel:	**0·00355**	Mittel:	**0·00344**
	Mittl. Fehler	0·9 %	Mittl. Fehler	0·9 %	Mittl. Fehler	0·2 %

[1]) Diese Reaktion wurde von J. de Santos e Silva zum ersten Male beobachtet. Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1092 (1873).

[2]) Eine kritische Zusammenstellung der bisherigen Resultate siehe W. Meyerhoffer, Gleichgewichte der Stereomeren. Leipzig 1906, S. 15.

[3]) Die inaktive Säure wurde durch Vermischen gleicher Mengen der in diesem Versuch benutzten d- und l-Säure erhalten.

der betreffenden Eigenschaften zwischen den Lösungen der optisch aktiven und der inaktiven Verbindung die Versuchsfehler übertrafen. Da die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der in dieser Arbeit benutzten Methode recht genaue Resultate liefert, war es interessant, nachzuprüfen, ob sich eine Lösung der inaktiven Kampfocarbonsäure von der der aktiven verschieden verhält. Ich habe den entsprechenden Versuch S. 28 angeführt.

Während die *d*- und die *l*-Säure, wie auch bei den Versuchen bei 80° (S. 35) innerhalb 1% übereinstimmen, zeigt die inaktive Säure eine um 3% kleinere Geschwindigkeit. Es scheint[1]) hier also in der Lösung auch ein wenig racemische Säure mit einer kleinern Reaktionsgeschwindigkeit vorzuliegen. Ihr Anteil ist aber jedenfalls sehr klein, wie auch die andern Methoden bei verschiedenen Stoffen zeigten[2]), falls nicht der Unterschied zwischen der Geschwindigkeit der aktiven und racemischen Säure auch sehr gering ist. Auch der Versuch mit Chinidin und inaktiver Säure (Tabelle 10), wo die Geschwindigkeit etwas kleiner als das Mittel bei der *d*- und *l*-Säure war, deutet auf eine geringe Racematbildung hin, obgleich in diesem Falle, infolge der komplizierten Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Säure und Base, das Resultat nicht eindeutig ist. Es wäre jedenfalls interessant, die Frage weiter zu verfolgen, insbesondere in Lösungsmitteln, welche weniger dissociierend wirken als das Acetophenon (Dielektrizitätskonstante gleich 15·5) und unter Vergleich mit Gefriermethoden, Ausschüttelversuchen usw.

Die hier vorliegenden Versuche erlauben, den Temperaturkoeffizienten der Reaktion zu berechnen. Man findet $\frac{k_{90^\circ}}{k_{80^\circ}}$[3]) $= \frac{0{\cdot}00356}{0{\cdot}00114} = 3{\cdot}12$. In Benzol fand R. W. Balcom $\frac{k_{90^\circ}}{k_{80^\circ}} = 3{\cdot}04$, in Wasser $\frac{k_{88^\circ}}{k_{78^\circ}} = 3{\cdot}13$. Da, wie Balcom fand, in Benzol für die Temperaturabhängigkeit der Kampfocarbonsäurezersetzung die van'tHoff-Arrheniussche Gleichung $\frac{d\ln k}{dt} = \frac{A}{T^2}$ gilt, was nach H. von Halban[4]) sehr oft zutrifft, habe ich nach dieser Formel, indem sich aus k_{90° und k_{80° der Wert für $A = 14590$[5]) ergibt, die Geschwindigkeitskonstanten für die Temperaturen 70°, 75° und 85° für Acetophenon als Lösungsmittel berechnet

[1]) Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass dieser geringe Unterschied den Versuchsfehlern zuzuschreiben ist.

[2]) Vgl. Meyerhoffer loc. cit,

[3]) Vgl. S. 35.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, **172** (1909).

[5]) Für Benzol findet Balcom $A = 14040$.

und gefunden $k_{70^0} = 0{\cdot}000342$, $k_{75^0} = 0{\cdot}000629$ und $k_{85^0} = 0{\cdot}00203$. Diese Zahlen sind schon früher verwertet worden.

V. Zersetzung der Bromkampfocarbonsäuren.

Die Frage, ob nicht etwa das Salz der Enolform der Kampfocarbonsäure als Zwischenprodukt bei der Katalyse durch Basen anzunehmen sei (vgl. S. 52), hat mich zur Untersuchung der Wirkung der Basen auf die Zersetzung der Bromkampfocarbonsäure[1]) in CO_2 und Bromkampfer:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CBrCOOH\\ |\\ CO\end{array}\right. = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CBrH\\ |\\ CO\end{array}\right. + CO_2 \text{ geführt.}$$

Wenn man eine Lösung der Bromkampfocarbonsäure in Acetophenon oder Benzoesäureäthylester (auch andere Lösungsmittel wurden benutzt) im Reagensröhrchen so weit erhitzt, dass die CO_2-Entwicklung eben bemerkbar wird, und man dann eine Messerspitze einer organischen Base (es wurden verschiedene Alkaloide gebraucht) hinzugibt, so tritt, sobald dieselbe aufgelöst wird, eine stürmische CO_2-Entwicklung ein, und nach wenigen Augenblicken ist die Reaktion zu Ende[2]). Ein ähnlicher Versuch mit Kampfocarbonsäure zeigt, dass bei dieser die Wirkung nicht annähernd so stark ist. Die Basen beschleunigen also die Zersetzung der Bromkampfocarbonsäure bedeutend stärker als die der Kampfocarbonsäure. Es war nun sehr einladend, diese Verhältnisse näher kinetisch zu verfolgen, besonders mit Berücksichtigung stereochemischer Gesichtspunkte.

Leider ist es mir nicht gelungen, reine Präparate der Bromkampfocarbonsäuren zu erhalten[3]). Da die Arbeit aus äussern Rücksichten zum Abschluss gebracht werden musste, wurden weitere Reinigungsversuche, die doch zum Ziele führen müssten, unterlassen, und ich habe mich entschlossen, noch mit den vorläufig unreinen Säuren zu arbeiten, um wenigstens eine erste Orientierung zu gewinnen.

Die so erhaltenen Resultate sind in mehrern Punkten sehr eigentümlich, doch muss auf ihre detaillierte Wiedergabe einstweilen[4]) verzichtet werden.

---

[1]) Über diese Reaktion vgl. auch O. Aschan, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1445 (1894).

[2]) Ein Tropfen Nikotin übt dieselbe Wirkung aus.

[3]) Näheres darüber vgl. Verh. d. Nat. Med. Ver. zu Heidelberg loc. cit. und diese Abh. S. 33.

[4]) Die Fortsetzung der Untersuchung ist im Laboratorium von Herrn Prof. Bredig im Gange.

Es sei hier nur[1]) folgendes angeführt: Die katalytische Wirkung der Basen habe ich bei 40° in Benzoesäureäthylester als Lösungsmittel gemessen; bei dieser Temperatur ist die Zersetzung der freien Säure sehr langsam; nach 2·5 Stunden waren von 1 g *d*-Säure nur 3 % zersetzt, und die Hälfte des Umsatzes wurde erst nach 4 Tagen erreicht. Wurden aber 15 mg Chinidin zugesetzt, also das Salz zur Reaktion gebracht, so war 1 g *d*-Säure nach ca. 70 Minuten zur Hälfte, nach 3 Stunden praktisch vollkommen zersetzt.

Aus ähnlichen Versuchen mit Chinin als Katalysator ergab sich, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Zersetzung des Chininsalzes der Bromkampfocarbonsäure ca. 2000 mal grösser wäre als die der freien Säure, wenn das Chinin in einer der Anfangskonzentration der Säure äquivalenten Menge vorhanden wäre. Für Chinidin bekommt man dieselbe Grössenordnung.

Zuletzt sei darauf hingewiesen, dass einmal mittels 15 mg Chinidin 3 g Säure zersetzt wurden, ein anderes Mal sogar durch nur 10 mg Chinidin 5 g Säure (was in Äquivalenten ca. die 600 fache Menge ist), ohne dass dabei das Chinidin von seiner Wirksamkeit etwas verloren hat.

Infolge der noch nicht genügenden quantitativen Reproduzierbarkeit der kinetischen Resultate bei Änderung der Präparate[1]) konnte hier aus den Werten der Geschwindigkeitskonstanten vorläufig noch nicht mit gleicher Sicherheit wie bei der Kampfocarbonsäure zahlenmässig vorausgesagt werden, dass auch bei der Bromkampfocarbonsäure die katalytische Wirkung der Alkaloide stereochemisch spezifisch sein werde. Direkte optische Aktivierungsversuche zeigten aber dennoch, dass, ganz entsprechend der Kampfocarbonsäure, auch im Falle der Bromkampfocarbonsäure mit Chinidin der *d*-Antipode, mit Chinin dagegen der *l*-Antipode schneller zersetzt wird[1]).

VI. Optische Aktivierung durch Katalyse.

Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Zersetzung der Kampfocarbonsäuren in Gegenwart der Alkaloide ergab, dass im allgemeinen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden optischen Isomeren Unterschiede bestehen. Die Versuche über das Verhalten einer äquimolekularen Mischung der beiden Säuren sowohl im indifferenten Lösungsmittel für sich (vgl. S. 52), als auch mit Zusatz von Base (Chinidin) (vgl. S. 45) haben gezeigt, dass die gegenseitige Beeinflussung der isomeren Säuren bei der Zersetzung nur

[1]) Näheres Verh. d. Nat. Med. Ver. zu Heidelberg loc. cit. 391 f. u. 406.

gering ist. Es war also zu erwarten, dass, wenn man optisch inaktive Säure sich unter dem katalytischen Einfluss von Alkaloid zersetzen lässt und die Reaktion vor ihrem Ende unterbricht, die beiden Antipoden dann nicht in gleichem Masse zersetzt sind und deshalb sowohl die ungespaltene Säure, wie auch der gebildete Kampfer sich als optisch aktiv herausstellen. Um diese optische Aktivierung zu verwirklichen, wurde als Katalysator einmal Chinin, das andere Mal Chinidin genommen. Diese Alkaloide hatten nämlich den grössten Unterschied zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden isomeren Säuren ergeben, und zwar hatte dabei das eine Alkaloid schneller die *l*-Säure, das andere schneller die *d*-Säure katalysiert.

Wie die den Reaktionsverlauf wiedergebenden Kurven (vgl. Figg. 1 und 2) zeigen, wächst zunächst mit der Zeit der Unterschied zwischen den schon zersetzten (oder noch ungespaltenen) Säuremengen der beiden Isomeren, geht durch ein Maximum, um dann wieder zu fallen, und wird natürlich nach unendlich langer Zeit, wenn alles zersetzt ist, wieder wie am Anfange Null. Um die möglichst grosse Drehung zu erhalten, muss man deshalb in dem Augenblicke die Reaktion unterbrechen, wo dieser Unterschied am grössten ist. Dieser Augenblick lässt sich sowohl aus dem Kurvenverlauf ablesen, als auch, wenn das Zeitgesetz bekannt ist, vorausberechnen. Wie sich leicht ableiten lässt, muss vom Anfange der Reaktion die Zeit $t_{\text{max.}} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$ vergehen, bis dieser Punkt erreicht ist; k_1 und k_2 stellen die Geschwindigkeitskonstanten des monomolekularen Reaktionsverlaufes für die beiden Isomeren dar. Ist a die Anfangsmenge[1]) des einen Antipoden und x_1 und x_2 die nach der Zeit $t_{\text{max.}}$ je zerlegte Menge, so wird der Überschuss an drehender Säure, bzw. Kampfer gleich $x_1 - x_2 = a(e^{-k_2 t_{\text{max.}}} - e^{-k_1 t_{\text{max.}}})$. Es lässt sich also vorausberechnen, wieviel an aktivem Produkt zu erwarten ist. Die Reaktionskurven erlauben es auch abzulesen.

Synthetischer Kampfer, dessen schwache Rechtsdrehung durch Zufügung der nötigen Menge an *l*-Kampfer aufgehoben war, wurde in die Kampfocarbonsäure umgewandelt; diese ist dadurch völlig inaktiv erhalten worden und lag nach einmaligem Kristallisieren aus Benzol in festem Zustande als eine racemische Verbindung vor[2]). Mit dieser wurde nun die Aktivierung vorgenommen.

---

[1]) Bei einer Reaktion erster Ordnung ist es gleichgültig, ob man absolute Mengen oder Konzentrationen in Rechnung zieht.

[2]) Vgl. S. 32.

Optische Aktivierung der *in*-Kampfocarbonsäure.

1. Mit Chinin. Da mit diesem Alkaloid die *l*-Säure schneller zerfällt, als die *d*-Säure, musste man erwarten, dass nach der Unterbrechung der Reaktion die ungespaltene Säure rechtsdrehend, dagegen der gebildete Kampfer entsprechend linksdrehend sein wird. Der günstigste Moment wurde zu 168 Minuten berechnet[1]) und die Menge an aktiven Produkten (die der Säure muss ja äquivalent der des Kampfers sein) zu $a\,(0{\cdot}438 - 0{\cdot}302) = 0{\cdot}136\,a$. Es wurden zwei gleiche Versuche gemacht. In einem kleinen Erlenmeyerschen Kolben befanden sich 5 g der inaktiven Säure mit 8·25 g Chinin (äquivalente Mengen, wie in den kinetischen Versuchen) gelöst in 50 ccm Acetophenon, das Ganze im Thermostaten bei 75°. Die Säure wurde erst dann zugegeben, als das Chinin völlig aufgelöst war, und die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hatte; sie löste sich dann sehr rasch auf. Nach Verlauf von 168 Minuten von diesem Moment an wurde die Reaktion durch Eintauchen der Kölbchen in Eis unterbrochen. Nun wurde mit verdünntem HCl so lange ausgeschüttelt, bis die sehr empfindliche Reaktion des Chinins (Grünfärbung mit Bromwasser und Ammoniak) in der HCl-Lösung nicht mehr wahrzunehmen war. Dann wurde die unzersetzte Säure mit Kalilauge ausgeschüttelt. Das den Kampfer enthaltende Acetophenon wurde mit KOH getrocknet und destilliert. (Der Kampfer und das Acetophenon haben den gleichen Siedepunkt.) Das Destillat wurde nun, nachdem zur Konzentrierung der Lösung ein Teil des Acetophenons ausgefroren war, auf optische Drehung geprüft. Es ergab sich, dass im 2 dcm-Rohr dem ganzen Kampfer auf 12 ccm bezogen in einem Versuch eine Drehung von $-1{\cdot}5^0$, im andern $-1{\cdot}3^0$ zukam[2]). Um die erhaltene Menge aktiven Kampfers mit der berechneten zu vergleichen, wurde die spezifische Drehung des Kampfers in Acetophenon bestimmt. 2 g *l*-Kampfer gaben zu 20 ccm gelöst im 2 dcm-Rohr eine Drehung von $-8{\cdot}61^0$, woraus:

$$[\alpha]_D^{18} = -43{\cdot}05^0 \text{ ist.}$$

Da berechnet wurde, dass $0{\cdot}136\,a$ aktiven *l*-Kampfers entstehen muss, so ergibt sich die von 5 g-Säure ($a = 2{\cdot}5$ g Säure oder $\frac{2{\cdot}5\,.\,152}{196}$

[1]) Der Einfachheit halber wurde die Rechnung so geführt, als ob der Reaktionsverlauf streng dem Gesetze erster Ordnung gehorchte, und für die k wurden die Mittelwerte eingesetzt. Eine grössere Genauigkeit konnte ja hier bei den mehr präparativen Versuchen keine Rolle spielen.

[2]) Diese Zahlen wurden folgendermassen gewonnen: 12 ccm der Lösungen gaben im 2 dcm-Rohr die Drehung $-54'$, bzw. $-52'$, der ganze Kampfer war enthalten in 20, bzw. 18 ccm.

= 1·94 g Kampfer) zu erwartende Drehung im 2 dcm-Rohr in 12 ccm gelöst zu $\frac{-43{\cdot}3 \,.\, 1{\cdot}94 \,.\, 0{\cdot}136 \,.\, 2}{12} = -1{\cdot}9^0$. Die oben erhaltene Drehung ist infolge unvermeidlicher Verluste kleiner, aber von derselben Grössenordnung.

Die in der Kalilaugelösung sich befindende Kampfocarbonsäure wurde durch Salzsäure gefällt und filtriert. Da ihre Menge gering war, wurden die aus den beiden Versuchen erhaltenen Präparate vereinigt, aus Benzol umkristallisiert und auf die Drehung untersucht. 1 g dieser Säure gab, zu 12 ccm gelöst, im 2 dcm-Rohr eine Drehung von + 1·46°, also $[\alpha]_D^{18} = +8{\cdot}76^0$. Da die spezifische Drehung der reinen Säure 62° ist, so enthält demnach das erhaltene Präparat 14% aktiver Säure, während die nach den Daten der kinetischen Versuche zu erwartende Säure 18%ig sein sollte.

2. Mit Chinidin. Hier sollte die unzersetzte Kampfocarbonsäure links-, der entstandene Kampfer jedoch rechtsdrehend sein. Das Maximum der Drehung ist nach 186 Minuten zu erwarten, wobei der Überschuss des aktiven Produktes 0·14 *a* beträgt, die zersetzte Säure 1·26 *a*. Es wurden wieder zwei Parallelversuche mit je 4 g *in*-Säure und 6·60 g Chinidin in 40 ccm Acetophenon bei 75° gemacht, und es wurde im übrigen so verfahren, wie bei Chinin beschrieben.

Von den Acetophenonlösungen des Kampfers wurden erhalten im einen Versuch 32 ccm, im zweiten 38 ccm. Diese Lösungen drehten im 16 ccm fassenden 2,2 dcm-Rohr + 38′ und + 40′. Berechnet man daraus die Menge aktiven Kampfers, die dementsprechend in 40 ccm vorhanden wäre (soviel musste man bekommen, wenn keine Verluste an Lösung beim Ausschütteln und Destillieren eingetreten wären), so bekommt man 0·27 g, bzw. 0·28 g *d*-Kampfer, während sich aus den kinetischen Daten 0·28 g berechnet.

Zur Gewinnung der unzersetzten Säure wurde sie hier, um die Verluste möglichst zu verkleinern, aus dem wie bei Chinin erhaltenen wässerigen Kaliextrakt nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt und dieser dann verdampft. Die so erhaltenen Säuren drehten dann nach Kristallisieren aus Benzol in einem Versuch: 0·75 g in 10 ccm Alkohol im 1 dcm-Rohr — 40′, entsprechend $[\alpha]_D^{17} = -8{\cdot}8^0$, und im zweiten Versuch: 1 g in 10 ccm im 1 dcm-Rohr — 52′ entsprechend $[\alpha]_D^{17} = -8{\cdot}7^0$, während nach der Rechnung die Säure die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{17} = -11{\cdot}8^0$ haben sollte.

Um sich zu vergewissern, dass die so erhaltene optische Aktivität in der Tat der spezifisch katalytischen Wirkung der Basen und

nicht etwaigen Fehlern der Versuchsmethodik zuzuschreiben ist, wurden in der gleichen Weise wie die Aktivierungsversuche Nullversuche gemacht, deren Ergebnis war: 1. bei der partiellen Zersetzung der *in*-Säure ohne Basen bleibt sowohl die unveränderte Säure wie auch das den Kampfer enthaltende Acetophenon optisch inaktiv. 2. Chinin ohne Säure in Acetophenon erhitzt hinterlässt dasselbe nach Ausschüttlung mit HCl und Destillieren (vgl. S. 33) völlig inaktiv, und die Lösung enthält keine in Lauge löslichen Bestandteile. Dadurch sind die obigen Zweifel gehoben. Bei einem besonders angestellten Aktivierungsversuch mit Chinin wurde die erhaltene drehende Säure auch noch durch Titration identifiziert. Ihr Schmelzpunkt (134—135°) lag, wie zu erwarten war, zwischen dem der racemischen (136—137°) und dem der aktiven (127—128°) Säure.

VII. Ist die Wirkung der Basen eine katalytische?

In unserer vorläufigen Mitteilung haben wir die hier gestellte Frage keiner nähern Diskussion unterzogen, denn es schien uns, dass die bejahende Antwort sich aus dem Charakter der Reaktion von selbst ergibt. Aber die uns von geschätzter Seite gegen die katalytische Natur der Basenwirkung mitgeteilten Einwände und Bedenken machen es notwendig, an dieser Stelle den ausführlichen Beweis der Richtigkeit unserer diesbezüglichen Auffassung zu entwickeln und dadurch zu zeigen, dass durch unsere Arbeit das Problem der optischen Aktivierung eines äusserlich kompensierten Stoffes durch Katalyse gelöst ist. Wenn dabei schon mehrmals diskutierte Fragen berührt werden, so sei das dadurch gerechtfertigt, dass, wie die gegen uns zur Geltung gebrachten Meinungen deutlich beweisen, die Auffassung des Begriffes „Katalyse" noch nicht überall dieselbe zu sein scheint. Zur Entscheidung der Frage muss die Definition der Katalyse zu Hilfe genommen werden.

Dem heutigen Stande der Forschung auf dem Gebiete der Katalyse entspricht am besten die Definition von G. Bredig[1]): „Die Katalysatoren sind Stoffe, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion verändern, ohne dass stets eine stöchiometrische äquivalente Beziehung der eventuell umgewandelten Menge des sogenannten Katalysators zu der Menge der andern umgewandelten Substanzen, der sogenannten Substrate, besteht". Diese Definition ist eine Erweiterung der bekannten, von W. Ostwald[2]) gegebenen: „ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne

[1]) Vgl. Z. f. Elektroch. **9**, 735 (1903); ebenso in Spiro und Aschers Ergebn. d. Physiologie [1] **1**, 192 (1902).

[2]) Z. f. Elektroch. **7**, 998 (1901).

im Endprodukte einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert" und geht in diese über, wenn die umgewandelte Menge des Katalysators gleich Null ist. Diese Erweiterung war nötig: 1. weil man aus der für die Erklärung vieler Katalysen eingeführten Theorie der Zwischenverbindungen und der gekoppelten und Zwischenreaktionen folgern musste, dass bei ihnen der Katalysator im Endzustande teilweise verändert sein muss, wenn auch oft seine umgewandelte Menge unmessbar klein ist; 2. weil es Stoffe gibt (vor allem die Fermente), bei welchen die Veränderung bei einer Reaktion zwar nachweisbar ist, welche sich aber von den sonstigen beteiligten Stoffen in einem wesentlichen Punkt unterscheiden; während nämlich gewöhnlich bei chemischen Reaktionen alle Stoffe, die (als „Substrate") das ganze Wesen der Reaktion also auch ihre Geschwindigkeit bestimmen, stets in stöchiometrischen äquivalenten Verhältnissen zueinander verschwinden und entstehen, steht die umgewandelte Menge jener Stoffe in keinem einfachen Verhältnis zu der der übrigen und kann von verschiedenen Umständen abhängig sein. Da aber die Grenze zwischen den Katalysatoren im Sinne Ostwalds und diesen Stoffen wegen 1. nur die der analytischen Nachweisbarkeit ist, war es nur natürlich, die beiden Klassen durch eine Erweiterung des Begriffes Katalysator von den übrigen Stoffen abzugrenzen. Für eine derartige Erweiterung der Ostwaldschen Definition haben sich ausser Bredig auch andere Forscher[1]) auf diesem Gebiete direkt oder indirekt ausgesprochen.

Die Ostwaldsche Definition ist implizite in der Bredigschen enthalten. Wenn wir also beweisen, dass ein Verbrauch der Basen bei unserer Reaktion (Kampfo- und Bromkampfocarbonsäurezersetzung) nicht stattfindet, so müssen sie von den Anhängern sowohl der einen als auch der andern Definition als Katalysatoren angesehen werden. Sowohl die Kampfocarbonsäure als auch die Bromkampfocarbonsäure zersetzen sich in indifferenten Lösungsmitteln, wobei CO_2 und Kampfer, bzw. Bromkampfer entstehen. Der Zusatz von Base beschleunigt die Reaktion in beiden Fällen. Da die Säuren quantitativ zersetzt werden, kann ein etwaiger Verbrauch der Basen bei der Reaktion nur in ihrer Bindung an CO_2 oder Kampfer, bzw. Bromkampfer bestehen. Nun sind nach W. Peters[2]) die Verbindungen von CO_2 mit noch stärkern Basen

---

[1]) Vgl. M. Bodenstein, Z. f. Elektroch. **9**, 735 (1903), S. F. Acree und J. M. Johnson, Amer. Chem. Journ. **38**, 258 (1907), J. Stieglitz, Amer. Chem. Journ. **39**, 62 (1908), Abel, Z. f. Elektroch. **13**, 558 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1478 (1907).

als den Alkaloiden[1]) so unbeständig, dass z. B. das Diäthylammoniumcarbaminat in festem Zustande (bei sehr niedriger Temperatur hergestellt) sich schon bei — 25° zersetzt. Eine dauernde Bindung an CO_2 in der Lösung bei den benutzten hohen Temperaturen ist also bei den Alkaloiden[2]) nicht denkbar. Erst recht gilt das vom Kampfer, bzw. Bromkampfer, da deren etwaige saure Natur nur äusserst schwach sein kann, sie sind sogar in starken Alkalien unlöslich. Die Richtigkeit dieses Schlusses kann auch direkt nachgewiesen werden. Bei den früher (S. 46 u. 50) erwähnten Versuchen mit schwerlöslichen Basen wird nämlich die Base zunächst an die Säure gebunden und gelöst, im Laufe der Reaktion aber in einer dem Auge sichtbaren Weise regeneriert, indem sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit wieder ausfällt. Dass es sich hierbei wirklich um die regenerierte Base handelt, habe ich bei Cinchonin durch Schmelzpunktsbestimmung direkt nachgewiesen. Schliesslich sprechen die Versuche mit Bromkampfocarbonsäure, wo 10 mg Chinidin die 600-fache Menge Säure zersetzt haben, ohne etwas an Wirksamkeit zu verlieren, wohl genügend überzeugend dafür, dass von einem nachweisbaren oder erheblichen Verbrauch der Base bei der Reaktion nicht die Rede sein kann. Die Wirkung der Basen entspricht also vollkommen sogar der Ostwaldschen Definition der Katalyse.

Trotz dieser für uns unzweideutigen und einfachen Sachlage sind gegen unsere Auffassung Bedenken[3]) nach zwei Richtungen zur Geltung gebracht worden: Einerseits wurde geäussert, dass die Wirkung der Basen im Falle der Kampfocarbonsäure keine Katalyse sei, weil in allen früher von uns publizierten Versuchen (auch in den allermeisten hier gebrachten im Falle der Kampfocarbonsäure) die Base in äquivalenter Menge zur Säure genommen wurde, während man sonst bei katalytischen Reaktionen gewöhnt war, dass der Katalysator nur in relativ kleiner Menge gebraucht wird. Es wurde sogar ausdrücklich betont,

[1]) Über die Affinitätskonstanten der Alkaloide vgl. V. H. Veley, Journ. Chem. Soc. **95**, 758 (1909); J. O. W. Barratt, Z. f. Elektroch. **16**, 130 (1900).

[2]) Übrigens ist bei den hier in Betracht kommenden wasserfreien Basen eine Bindung an CO_2 schon aus dem Grunde nicht möglich, weil sie tertiär sind, vgl. W. Peters, loc. cit.

[3]) van't Hoff aber stellt die katalytische Natur der Basenwirkung bei Besprechung unserer ersten Mitteilung (siehe Lagerung der Atome im Raume, 3. Aufl., 1908, S. 138) nicht in Frage. Ebenso schliesst sich W. M. Bayliss in seiner ausgezeichneten Monographie: „The Nature of Enzyme Action", London 1908 (deutsche Ausgabe: „Wesen der Enzymwirkung" übers. von K. Schorr, Dresden 1910) auf S. 77 unserer Ansicht an und ebenso Arrhenius; Theorien der Chemie (2. Aufl.) S. 82.

dass keine Bedenken gegen unsere Auffassung vorhanden wären, wenn wir die Base in kleinerer Menge genommen hätten. Wenden wir uns zur Definition der Katalyse, so sehen wir, dass diese über die Mengen, in welchen ein Stoff angewendet sein muss, um als Katalysator zu gelten, nichts aussagt[1]); sie verlangt nur, dass der eventuelle schliessliche Verbrauch dieses Stoffes nicht in stöchiometrischem Verhältnisse zu dem der andern reagierenden Bestandteile steht. Die als klassisches Beispiel der Katalyse geltende Wirkung der Säuren auf die Hydrolyse des Rohrzuckers hört doch nicht auf Katalyse zu sein, wenn man, statt wie gewöhnlich bei kinetischen Messungen verdünnte Säure, beim präparativen Arbeiten konzentrierte nimmt. Denn in beiden Fällen bleibt die Säure in der ursprünglichen Menge zurück (wenigstens praktisch). So ist auch in unserm Falle der Unterschied zwischen der Wirkung der Basen bei grosser und kleiner Menge nur ein rein quantitativer, das Wesen der Wirkung aber dasselbe. Dass auch mit einem Unterschusse an Base eine Beschleunigung der Reaktion zu erwarten ist und dass auch in diesem Falle Unterschiede zwischen der *d*- und *l*-Säure auftreten müssen, konnte man schon auf die frühern Versuche gestützt als selbstverständlich erachten und wird hier, wie die Tabellen 11—13 und Fig. 3 zeigen, durch das Experiment bestens bestätigt. Es soll aber doch eine Erklärung gegeben werden, weshalb bei der Kampfocarbonsäure die Base und die Säure von uns bisher meistens in äquivalenter Menge genommen wurden: Die Hauptaufgabe dieser Arbeit bestand in dem Auffinden stereochemisch spezifischer Katalysatoren. Um das Resultat hierfür besonders deutlich zu machen und auch eine praktische Aktivierung der optisch inaktiven Säure erzielen zu können, war es erwünscht, die Unterschiede zwischen den beiden Isomeren so gross wie möglich zu haben. Dabei war es auch ratsam, alle andern Verhältnisse z. B. das Zeitgesetz zunächst nach Möglichkeit einfach und vergleichbar zu gestalten. Durch die Äquivalenz der Mengen der Base und Säure war aber beides erreicht, denn da dabei nur die Zersetzung des Salzes in Frage kommt, war das einfache Gesetz erster Ordnung zu erwarten (und, wenn auch mit noch nötiger Korrektur, erfüllt), dessen Konstanten zum direkten Vergleich dienen konnten. Dagegen wird bei der relativ kleinen Beschleunigung durch die Basen

[1]) Ostwald betont ausdrücklich, dass es methodisch nicht gerechtfertigt ist, nur die Fälle als Katalyse zu bezeichnen, wo geringe Mengen zugesetzter Stoffe die Geschwindigkeit stark ändern, weil zwischen ihrem Einfluss und dem der in grosser Menge genommenen Lösungsmittel sich stetige Übergänge von allen Graden nachweisen lassen [Z. f. Elektroch. 7, 998 (1901)].

der Unterschied zwischen den beiden Isomeren ein kleinerer, wenn die Base in geringer Menge genommen wird, denn neben der verschieden schnellen Zersetzung der Salze muss dann auch der bei beiden Isomeren gleich schnelle Zerfall der noch freien Säuren auf das Fortschreiten der Reaktion einen grossen Einfluss gewinnen. Dass dies wirklich der Fall ist, zeigt deutlich die Fig. 3 (S. 51): obwohl hier das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Salze ebenso gross ist, wie in Fig. 2 (vgl. S. 46), ist in Fig. 2 die erreichbare optische Aktivität (die grösste vertikale Entfernung zwischen den Kurven) eine bedeutend grössere. Bei der Bromkampfocarbonsäure aber, wo die katalytische Wirkung der Base eine viel stärkere ist, konnte eine optische Aktivierung von 5 g Säure ausgehend auch in der Tat noch mit 0·1 g Chinin mit Erfolg ausgeführt werden[1]).

Anderseits sind Bedenken geäussert worden, welche die katalytische Natur der Basenwirkung wegen ihres Reaktionsmechanismus in Frage stellen. So sagt M. Bodenstein[2]) bei der Besprechung unserer vorläufigen Mitteilung: „Es ist zu erwarten, dass die in Aussicht gestellte Fortsetzung der Untersuchung eine Diskussion der Frage bringen wird, wie weit man die Beeinflussung der Reaktion durch die aktive Base — bei der doch ganz unzweifelhaft die Zersetzung des Salzes an Stelle der der Säure tritt — noch als katalytische bezeichnen darf“. Kehren wir zur Definition der Katalyse zurück, so bemerken wir, dass sie auch nach dieser Richtung keine Grenzen zieht. Im Gegenteil sogar betont Ostwald[3]) mit Nachdruck, dass bei seiner Definition der Katalyse „sachgemäss vermieden ist, irgend eine Ansicht über die Ursache eines solchen Einflusses auszusprechen“. Also es ist zunächst gleichgültig, wie die Beschleunigung zustande kommt, der Beschleuniger muss nur den in der Definition S. 59 ausgedrückten Bedingungen entsprechen, um als Katalysator angesehen zu werden, denn diese sind stets der Grund, weshalb den Chemikern die Katalysen abweichend von gewöhnlichen chemischen Reaktionen als Erscheinungen „sui generis“ auffallen. Da, wie früher betont wurde, die Basen bei unserer Reaktion diesen Bedingungen genügen, so sollten keine Zweifel nach dieser Richtung bestehen.

Gehen wir aber noch weiter und sehen zu, welche Erklärungen für unzweifelhafte Katalysen überhaupt gegeben worden sind. Wenn wir von den heterogenen Katalysen, bei welchen die Adsorptionserschei-

[1]) Vgl. Verh. d. Nat. math. Vereins zu Heidelberg, loc. cit. S. 406.
[2]) Z. f. Elektroch. **15**, 394 (1909).
[3]) Loc. cit.

nungen eine grosse Rolle zu spielen scheinen[1]), absehen, so können wir sagen, dass bei weitem die wichtigste Erklärung der Katalyse in der Annahme von Zwischenverbindungen und Zwischenreaktionen besteht. Denn sowohl die in manchen Fällen stimmende Auffassung von H. Euler[2]), dass die Vergrösserung der Konzentration der reagierenden Stoffe die Ursache der Katalyse sei, als auch die Wirkung des Mediums[3]), die wir zu den katalytischen rechnen, kommen doch wohl in den meisten Fällen auch auf die Bildung von Verbindungen oder Reaktionen zwischen dem Substrat und dem Katalysator heraus. Sowohl bei den gewöhnlichen Katalysen, als auch bei den Fermentprozessen findet man in den allermeisten Fällen die Annahme von Zwischenverbindungen oder sonstigen Reaktionen mit dem Katalysator[4]). Und die Erscheinung gilt als erklärt, wenn es wirklich gelingt, diese Annahme eindeutig quantitativ durchzuführen[5]). Nun ist in unserm Falle die Annahme, dass die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit durch intermediäre Salzbildung zustande kommt, so naheliegend, dass sie Bodenstein als unzweifelhaft bezeichnet. Sie ist auch in der Tat, wenn auch noch nicht nach allen Richtungen quantitativ durchgeführt, durch die Versuche S. 48 als bewiesen anzusehen. Vergleicht man diese Erklärung mit denen anderer Katalysen, so muss man zugeben, dass unsere Reaktion eine ausgezeichnete Bestätigung der üblichen Theorie der Katalyse darstellt und eben wegen der grossen Anschaulichkeit als ein besonders einfaches Beispiel der Katalyse gelten kann. Berücksichtigt man nun das Gesagte, so nimmt das Bedenken M. Bodensteins folgende Form an: Hat man eine Katalyse vor sich, und will man sie erklären, so nimmt man in vielen Fällen an, dass eine Zwischenverbindung auftritt, die eine andere Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, als die ursprünglichen Stoffe; dort aber,

---

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie S. 115 u. f. und 518 u. f. (1909) daselbst zahlreiche Literaturangaben; H. G. Denham, Dissertation Heidelberg (1909), S. 59 u. f. Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 641 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 644 (1901).

[3]) Vgl. P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 405 (1905), Rivista di Scienca **2**, 271 (1907).

[4]) Hier wäre beinahe die ganze Literatur über Katalyse und Kinetik der Fermente zu nennen, vgl. Übersichten: G. Bredig, Bioch. Z. **6**, 283 (1907). S. F. Acree, Amer. Chem. Journ. **39**, 145 (1908).

[5]) Vgl. die nicht zahlreichen Fälle: J. Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 (1901); E. Abel, Monatshefte d. Chemie **28**, 1239 (1907) und Z. f. Elektroch. **13**, 555 (1907) und **14**, 598 (1908); S. F. Acree und J. M. Johnson, Amer. Chem. Journ. **38**, 258 (1907); S. F. Acree und S. Nirdlinger, Amer. Chem. Journ. **38**, 489 (1907); J. Stieglitz, Amer. Chem. Journ. **39**, 29 (1908); J. H. Derby, Amer. Chem. Journ. **39**, 437 (1908) und spätere Arbeiten.

wo diese Zwischenverbindung „unzweifelhaft" nachgewiesen ist, wird es fraglich, ob man die Erscheinung noch als Katalyse bezeichnen darf. — Diese Auffassung, der wir keineswegs beitreten können, erinnert sehr an die noch unlängst verbreitete Neigung, in der Katalyse etwas besonders Unverständliches zu sehen[1]); danach wäre eben unsere Reaktion, nur weil sie sehr einfach und übersichtlich erklärbar ist, keine Katalyse mehr. Unserer Ansicht nach gehört aber diese Reaktion auch dann noch gewiss zu den Erscheinungen besonderer Art, die durch Ostwalds, bzw. Bredigs Definition einem Bedürfnis[2]) entsprechend zusammengefasst werden.

Es soll noch hervorgehoben werden, dass, gleichgültig welchen Standpunkt man in dieser Frage vertritt, es unzweifelhaft ist, dass unsere Reaktion den Fermentreaktionen zu vergleichen ist, denn auch bei diesen werden Zwischenverbindungen angenommen; somit kann die Aufgabe, ein Analogon der stereochemischen Spezifizität der Fermente bei einfachern Katalysatoren zu finden, durch die vorliegende Arbeit jedenfalls als gelöst betrachtet werden.

C. Theoretischer Teil.

I. Kinetische Aktivierungsmethoden durch optisch aktive Stoffe.

In der Einleitung wurde das Problem gestellt, eine optisch inaktive Substanz durch Katalyse optisch zu aktivieren. Für den Fall, dass es sich um die Aktivierung eines äusserlich kompensierten Stoffes handelt, wurde diese Aufgabe im experimentellen Teil dieser Arbeit gelöst. Aktivierung eines symmetrisch gebauten Körpers durch Katalyse d. h. die asymmetrische Synthese mittels Katalysatoren bei umkehrbaren Reaktionen wird in besonderm Kapitel (S. 84) besprochen werden. Hier soll die Frage diskutiert werden, wie im allgemeinen mit intermediärer Benutzung von optisch aktiven Stoffen durch kinetische, d. h. auf Reaktionsgeschwindigkeitsunterschiede sich stützende Methoden, mögen sie katalytische sein oder nicht, eine optische Aktivierung zu ermöglichen ist. Dadurch soll die Beziehung, in welcher unsere Arbeit zu andern ver-

---

[1]) So sagt z. B. Arndt [Z. f. Elektroch. **9**, 733 (1903)]: „Der Gebrauch des Wortes Katalyse bedeutet, dass wir nicht wissen, wie wir den betreffenden Vorgang im einzelnen erklären sollen, dass wir die wahre Reaktionsgleichung nicht kennen", welche Auffassung im Lichte obiger Ausführungen natürlich irrig ist.

[2]) Vgl. S. 60 und 63.

wandten steht, gezeigt und das ganze Gebiet von einem Gesichtspunkt aus dargelegt werden. Es müssen hier zwei Fälle, nämlich der einer äusserlich kompensierten und der einer symmetrischen Verbindung, gesondert besprochen werden:

A. Handelt es sich zunächst um ein äquimolekulares Gemisch der beiden Antipoden eines optisch aktiven Körpers, welches durch intermediäre Benutzung eines optisch aktiven Stoffes — er sei Hilfsstoff genannt — selbst optisch aktiv gemacht werden soll, so lässt sich die Aufgabe zurückführen auf die Trennung des Gemisches in solche zwei Teile, dass in dem einen das eine Isomere oder irgend ein ihm konfigurativ entsprechendes Derivat im Überschusse ist, in dem zweiten das andere. Das lässt sich auf verschiedene Weise erzielen:

I. Man kann das Gemisch allmählich sich mit dem benutzten optisch aktiven Hilfsstoff verbinden lassen. Dann wird im allgemeinen diese Geschwindigkeit, mit der die beiden Antipoden mit dem Hilfsstoff reagieren, eine verschiedene sein. Unterbricht man deshalb die Reaktion, bevor das ganze Gemisch verbraucht ist, und trennt man das Reaktionsprodukt von dem Ausgangsstoff, so wird sich im letztern der eine Antipode im Überschuss befinden, während im erstern das Derivat des andern überwiegt. Dieses Prinzip wurde zum ersten Male von W. Marckwald und Al. Mc Kenzie[1]) benutzt, indem sie *in*-Mandelsäure mit *l*-Menthol sich verestern liessen und fanden, dass dabei die *l*-Säure langsamer als die *d*-Säure reagiert. Das Verhältnis der beiden Esterbildungsgeschwindigkeiten wurde zu 0·897 gefunden. Auch bei partieller Veresterung mit *l*-Borneol ist die unangegriffene Säure linksdrehend, wie Al. Mc Kenzie[2]) fand. Ebenso konnten W. Marckwald und R. Meth[3]) *in* - Mandelsäure dadurch aktivieren, dass sie diese mit *l*-Menthylamin sich zum Säureamid partiell vereinigen liessen. Das Verhältnis der Amidbildungsgeschwindigkeiten von *l*- zu *d*-Säure war 0·862.

II. Anderseits kann man von fertigen Verbindungen des zu spaltenden inaktiven Stoffes mit dem Hilfsstoff ausgehen und den im allgemeinen bestehenden Unterschied der Geschwindigkeit, mit dem die beiden Verbindungen, die nicht mehr Spiegelbilder sind, irgend einer allmählichen Umwandlung unterliegen, ausnutzen. Dabei muss man je nach der Art der betreffenden Umwandlung verschiedene Fälle unterscheiden:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2130 (1899) und **34**, 469 (1901).

[2]) Journ. Chem. Soc. **85**, 378 (1904).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 801 (1905).

Erstens kann es sich um die Zersetzung der Verbindung in die sie bildenden Komponenten: die ursprünglichen Körper und den Hilfsstoff handeln. Dieser Fall ist einfach eine Umkehrung des ersten (I.) und wurde an demselben Beispiele der Ester der Mandelsäure realisiert. Al. Mc Kenzie und H. B. Thompson[1]) haben z. B. die Verseifungsgeschwindigkeit mit Alkali der vier *d*- und *l*-Mandelsäure-, — *l*-menthyl- und — *l*-bornylester gemessen und gefunden, dass das Verhältnis von $\frac{d}{l}$ bei Menthylester $\frac{12\cdot3}{9\cdot5}$, bei Bornylester $\frac{27\cdot2}{25\cdot1}$ betrug. Ausgehend von den Estern optisch inaktiver Mandelsäure und rechtzeitiger Unterbrechung der Verseifung konnte deshalb eine Aktivierung erzielt werden[2]).

Zweitens kann es sich um eine Reaktion handeln, in der nur der optisch zu aktivierende Stoff eine Veränderung erleidet, während der Hilfsstoff an das Reaktionsprodukt ebenso gebunden bleibt wie früher an das Ausgangsmaterial. Ein derartiger Fall wurde von W. Marckwald und D. M. Paul[3]) realisiert. Handelt es sich z. B. um einen in der Hitze sich leicht racemisierenden Körper, so ist das Gleichgewicht (im flüssigen Zustande) erreicht, wenn die beiden Antipoden in gleicher Menge vorhanden sind, da die Geschwindigkeiten ihrer gegenseitigen Umwandlung gleich sind[4]). Verbindet man mit ihm aber einen andern optisch aktiven Stoff, der selbst beim Erhitzen keine Veränderung erleidet, so sind die beiden Verbindungen der Antipoden mit ihm keine Spiegelbilder mehr, und die Geschwindigkeiten ihrer gegenseitigen Umwandlung nicht mehr gleich. Das Gleichgewicht stellt sich dann ein, wenn die Mengen der Antipoden umgekehrt proportional den Geschwindigkeitskonstanten sind. Auf diese Weise konnte aus *in*-Mandelsäure durch Bildung des Strychninsalzes und Erhitzen ein Überschuss des *d*-Salzes erhalten werden. Die umkehrbare Reaktion entspricht dem Schema:

$$l\text{-mandelsaures Strychnin} \rightleftarrows d\text{-mandelsaures Strychnin}.$$

Der aktivierende Hilfsstoff Strychnin bleibt also auch nach der Reaktion gebunden. Die Umwandlung besteht hier in einer intramolekularen Umlagerung. Fälle, wo der zu aktivierende Stoff eine andere Umwandlung erleidet, etwa eine Zersetzung oder Verbindung mit einem symmetrischen

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **91**, 789 (1907).

[2]) W. Marckwald und Al. Mc Kenzie, loc. cit.; Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. **85**, 378 (1904); Mc Kenzie und H. A. Müller, ebenda **91**, 1814 (1907).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 810 (1905) und **39**, 3654 (1906).

[4]) van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 3. Auflage, S. 57 (1908), A. Werner, Stereochemie, S. 47 (1904).

Körper, und welche ebenfalls in diese Klasse gehören würden, sind bis jetzt nicht studiert worden[1]).

Endlich drittens kann die betreffende Reaktion derart sein, dass gleichzeitig mit der Umwandlung des optisch zu aktivierenden Stoffes der Hilfsstoff wieder frei wird, dass also das Reaktionsprodukt den Hilfsstoff nicht mehr zu binden vermag. Nur dieser von den drei erwähnten Fällen kann als Katalyse angesehen werden. Es wurde früher der ausführliche Beweis geliefert, dass die in dieser Arbeit untersuchte Zersetzung der Kampfocarbonsäuren mittels Alkaloiden zu diesem Typus gehört und so das erste Beispiel dieser Art darstellt.

Zwischen den Fällen zwei und drei lässt sich eine ganze Reihe Übergangsstufen denken. Diese beiden Fälle sind eigentlich nur Grenzfälle, denen man sich beliebig nähern kann, die aber nach den bestehenden theoretischen Ansichten der chemischen Dynamik nicht absolut vollkommen erreicht werden können. Es wurde angenommen, dass im Falle zwei der Hilfsstoff bei der Reaktion garnicht, im dritten Falle vollständig regeneriert wird. In Wirklichkeit bestehen aber zwischen den Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten einerseits und dem Hilfsstoffe anderseits immer Gleichgewichte, die für jeden Stoff verschieden sind. Das Alkaloid in unserer Reaktion wird höchstwahrscheinlich nicht absolut vollkommen regeneriert, denn ein Teil von ihm wird auch von dem entstehenden Kampfer, bzw. Bromkampfer gebunden. Dieser Teil ist aber so verschwindend gering, dieses Gleichgewicht liegt so weit nach der Seite der freien Base, dass wir nicht imstande sind, mit unsern analytischen Methoden ihn nachzuweisen. Anderseits ist auch im Versuch von W. Marckwald und D. M. Paul[2]) höchstwahrscheinlich die optisch aktive Base an die *d*-Säure nicht in absolut gleichem Masse gebunden, wie an die *l*-Säure. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen freier Base, freien Säuren und den Salzen ein, und die Spaltung in die Bestandteile ist für das *d*-Salz nicht gleich gross wie für das *l*-Salz. Stellt man sich also auf den Standpunkt der Bredigschen Definition der Katalyse (vgl. S. 59), so würde sich bei näherer Untersuchung, der Fall von W. Marckwald und D. M. Paul wahrscheinlich thoretisch auch als ein katalytischer erweisen können. Denn betrachtet man die eine Seite des Prozesses, z. B. die Umwandlung der *d*- in die *l*-Säure, so geht ja die Reaktion bis zur Hälfte zwar

[1]) Vielleicht entspricht diesem Falle die Marckwaldsche asymmetrische Synthese (vgl. S. 70).

[2]) Loc. cit.

auch ohne die Base vor sich, diese ändert aber deren Geschwindigkeit; die zugesetzte Base wird jedoch nicht in einer der umgewandelten Säuremenge stöchiometrisch absolut äquivalenten Menge verbraucht, sondern in grösserer oder kleinerer, je nachdem die *l*- oder die *d*-Säure stärker an die Base gebunden ist.

Diese Betrachtungen wurden angestellt, um die Beziehungen zwischen unserm Fall und dem von W. Marckwald und D. M. Paul klar zu legen und auf die Möglichkeit von Übergangsfällen hinzuweisen, verringern aber in keiner Weise die Neuheit der von uns studierten Verhältnisse, denn einerseits wurde bisher von Marckwald und Paul der experimentelle Beweis nicht geliefert, dass zwischen dem Grade der Bindung von *d*- und *l*-Mandelsäure mit der Base bei den genannten Versuchen wirklich ein Unterschied besteht, und anderseits dürfte selbst dann die Marckwald-Paulsche Reaktion dem stöchiometrischen Verbrauch der Base sehr nahe sein, während indessen unsere Reaktion mit dem Falle vollkommen regenerierbarer Katalysatoren praktisch zusammenfällt. Es soll noch hinzugefügt werden, dass bei W. Marckwald und D. M. Paul diese Gesichtspunkte keinen bewussten Ausdruck fanden.

III. Man kann auch gleichzeitig sowohl den Unterschied der Vereinigungsgeschwindigkeiten der beiden Antipoden mit dem Hilfsstoff, als auch den der weitern Umwandlung der sich dadurch bildenden Verbindungen ausnutzen, um eine optische Aktivierung vorzunehmen. Diese Vereinigung von I und II ist bisher experimentell nicht erzielt worden.

B. Gehen wir jetzt zur Aktivierung einer symmetrischen Verbindung, zur sogenannten asymmetrischen Synthese über[1]). Es muss also diese Verbindung in einen unsymmetrischen Körper umgewandelt werden — durch irgend eine Reaktion muss ein asymmetrisches Kohlenstoffatom erzeugt werden. Geschieht dies unter symmetrischen Verhältnissen, so werden die beiden gebildeten Antipoden in gleicher Menge entstehen. Als unsymmetrisch wirkende Faktoren können nun entweder physikalische Bedingungen (wie polarisiertes Licht, Magnetfeld), von deren Besprechung wir hier absehen wollen, oder ein optisch aktiver

[1]) Über asymmetrische Synthese vgl.: A. Werner, Stereochemie S. 75 (1904); van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raume 3. Aufl. S. 41 (1908); L. Mamlock, Stereochemie S. 29 (1907); E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3230 (1894); W. Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 349, 1368 (1904); Al. Mc. Kenzie, Journ. chem. Soc. **85**, 1249 (1904); **87**, 1373 (1905); **89**, 365 (1906); — Al. Mc Kenzie und H. Wren, ebenda **89**, 688 (1906); **91**, 1215 (1907); — Al. Mc Kenzie und H. A. Müller, ebenda **95**, 544 (1904).

Hilfsstoff benutzt werden. Denken wir uns den Hilfsstoff an das Ausgangsmaterial chemisch gebunden. Bezeichnet man den Hilfsstoff mit *As*(ymmetrisch), den Ausgangsstoff mit *S*(ymmetrisch) und die zwei Antipoden des durch erwähnte Reaktion entstehenden neuen Körpers wie gewöhnlich mit X_d und X_l, so kann man die Reaktion mit Benutzung des Hilfsstoffes folgendermassen formulieren: $AsS \begin{smallmatrix} \nearrow AsX_d \\ \searrow AsX_l \end{smallmatrix}$. Da sowohl die freie Energie als auch der chemische Widerstand im allgemeinen wegen der Nichtspiegelbildisomerie von AsX_d und AsX_l in den beiden Pfeilrichtungen verschieden gross ist, so wird es auch die Geschwindigkeit sein und, wenn es sich um eine praktisch nicht umkehrbare[1]) Reaktion handelt, werden nach praktisch vollständigem Verbrauch des ganzen S die X_d- und X_l-Isomeren in ungleicher Menge entstehen. Nun sind auch hier zwei Grenzfälle möglich: Entweder können die Verbindungen von *As* mit X_d bzw. X_l ebenso stabil sein, wie die von *As* mit *S*, (*As* muss dann in stöchiometrischäquivalenter Menge zu *S* vorhanden sein), oder auch AsX_d und AsX_l zerfallen im Augenblick der Entstehung in *As* und X_d bzw. X_l. Im zweiten Falle wird *As* also bei der Reaktion immer wieder vollkommen regeneriert, bildet also einen Idealfall eines Katalysators. Zwischen diesen Grenzfällen sind nun auch hier wie früher alle Übergänge möglich. Experimentell realisiert ist bisher nur der erste Grenzfall, nämlich in den Arbeiten über asymmetrische Synthese von Al. Mc Kenzie[2]) und seinen Mitarbeitern. Seine Methode, deren Prinzip von E. Fischer[3]) gegeben wurde, besteht darin, dass er die Ester symmetrischer Säuren und optisch aktiver Alkohole (Borneol, Menthol) derart reagieren liess, dass Ester unsymmetrischer Säure entstanden, wobei die beiden Isomeren in ungleicher Menge sich bildeten. So wurde[4]) z. B. durch Reduktion des *l*-Menthylbrenztraubensäureesters ($CH_3COCO_2C_{10}H_{19}$) mit Aluminiumamalgam der Ester der Milchsäure gebildet [$CH_3CH(OH)CO_2C_{10}H_{19}$], in welchem die Menge der *l*-Milchsäure überwog.

Es muss hier noch die Beziehung der asymmetrischen Synthese von W. Marckwald[5]) zu den hier diskutierten Fällen klargelegt werden, schon um dem uns gelegentlich geäusserten Missverständnis zu begegnen.

---

[1]) Umkehrbare Reaktionen werden in einem besondern Kapitel Besprechung finden, vgl. S. 84.

[2]) Literaturangaben siehe S. 69.

[3]) Loc. cit.

[4]) Al. Mc Kenzie, Journ. chem. Soc. 87, 1373 (1905).

[5]) Loc. cit.

unsere Reaktion mit der Kampfocarbonsäure sei im Prinzip identisch mit der Marckwaldschen. W. Marckwald verfährt in der Weise, dass er aus wässeriger Lösung der

$$CH_3-\overset{\displaystyle COOH}{\underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_2H_5$$

(Methyläthylmalonsäure) durch Zusatz von Brucin das saure Salz derselben auskristallisieren lässt. Durch die Salzbildung wird das mittlere C-Atom asymmetrisch, von den beiden in der Lösung zunächst bis zu einem Gleichgewicht in verschiedener Menge entstehenden Isomeren:

$$C_2H_5-\overset{\displaystyle COOH\text{-Brucin}}{\underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3-\overset{\displaystyle COOH\text{-Brucin}}{\underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_2H_5$$

wird nur[1]) das schwerer lösliche zunächst auskristallisieren. Spaltet man jetzt von diesem Salz CO_2 ab, so wird die Abspaltung aus der mit Brucin belegten Carboxylgruppe mit anderer Geschwindigkeit stattfinden als aus der freien, und man bekommt nach Ansäuerung die eine Valeriansäure

$$\left(CH_3-\overset{\displaystyle COOH}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_2H_5 \text{ oder ihren Antipoden}\right)$$

in grösserer Menge als ihren Antipoden. Wie man sieht, wird durch die CO_2-Abspaltung weder neue Asymmetrie eingeführt, noch handelt es sich hier um die verschieden schnelle Angreifbarkeit zweier vorhandener Antipoden, es wird dadurch nur eine Fixierung einer dabei schon vorhandenen Asymmetrie erreicht. Das Brucin spielt also hier nach Marckwalds Deutung keineswegs die Rolle des Hilfsstoffes der kinetischen Methoden, es könnte vollkommen bei der CO_2-Abspaltung durch Kalium z. B. ersetzt werden, ohne dass der Erfolg sich ändert, wie mit Recht J. B. Cohen und T. S. Patterson[2]) hervorgehoben haben, und was W. Marckwald auch zugibt. Jene Autoren irren aber, wenn sie das Marckwaldsche Verfahren nicht als asymmetrische Synthese ansehen; denn eine solche ist es unzweifelhaft, nur wird das Vorherrschen des einen Antipoden nach Marckwald nicht durch eine kinetische Methode erzielt, sondern hat in der diastereomeren Salzbildung (welche mit Kalium natürlich nicht zu erreichen wäre) seinen Grund. Dagegen fasst H. Euler (loc.

---

[1]) W. Markwald, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, **352** (1904). H. Euler, Pflanzenchemie II. S. 104 (1909) scheint die Ausscheidung beider Formen anzunehmen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1012 (1904).

cit.) den Marckwaldschen Versuch wohl kinetisch auf, indem er den Erfolg auf die verschieden schnelle CO_2-Abspaltung aus den beiden zusammen auskristallisierten diastereomeren Salze zurückführt[1]). Es wird aber auch dann jedenfalls die Base bei dieser CO_2-Abspaltung nicht wie in unserem Falle wieder frei, sondern sie bleibt an die gebildete Valeriansäure gebunden (ist also kein Katalysator). Die Reaktion entspräche also dann dem S. 68 besprochenen Falle. Von einer Identität mit unserem Falle kann also gar nicht die Rede sein.

Wir haben bei der Diskussion der Möglichkeiten einer optischen Aktivierung durch kinetische Methoden in allen Fällen angenommen, dass Verbindungen zwischen dem optisch aktiven Hilfsstoff einerseits, den Ausgangsstoffen und den Reaktionsprodukten anderseits gebildet werden können, und dass eben Dank der Nichtspiegelbildisomerie der sich entsprechenden Verbindungen der beiden Antipoden Unterschiede in deren Verhalten zu erwarten sind. Auch der theoretisch mögliche Fall der kinetischen Aktivierung durch Benutzung eines optischaktiven Lösungsmittels wird sich wohl auf Bildung solcher Zwischenverbindungen mit diesem zurückführen lassen. Der Grund, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, auf diesem Wege ein positives Resultat zu erlangen (vgl. Einleitung) deutet darauf hin, dass solche Verbindungen der beiden Antipoden mit dem Lösungsmittel nur geringe Unterschiede aufweisen oder nur sehr lockere sind[2]).

II. Stereochemische Spezifizität der Fermente.

Einen tiefern Einblick in den Mechanismus der komplizierten biologischen Erscheinungen hat man nicht selten dadurch zu gewinnen versucht, dass man dieselben bei einfachern stofflichen Systemen wenigstens schematisch nachgeahmt und so Modelle dieser Prozesse dargestellt hat[3]). In je mehr Punkten die Analogie besteht, um so wahrscheinlicher ist es, dass die beiden Erscheinungsgruppen auf gleiche Ursachen zurückzuführen sind, und um so mehr ist man berechtigt, die bei dem einfachern System leichter zu gewinnende Erkenntnis auf das kompliziertere zu übertragen. Obwohl die Fermentprozesse als rein chemische, nicht als biologische anzusehen sind, verleiht ihnen doch der biologi-

---

[1]) Eine Entscheidung, welche von diesen Auffassungen die richtige ist, kann nur eine dahinzielende experimentelle Untersuchung bringen.

[2]) Vgl. Bredig und Balcom, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 751 (1908).

[3]) Vgl. z. B. G. Bredig und J. W. Kerb, Verh. d. Naturh. mediz. Ver. zu Heidelberg **10**, 23 (1909). E. Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 683 (1908). H. Schade, Biochem. Zeitschr. **7**, 299 (1908).

sche Ursprung der Fermente die Kompliziertheit. Es war deshalb wohl nicht ohne Bedeutung für die Durchführung der von Berzelius, Schönbein, Ostwald u. a. herrührenden Auffassung, dass die Enzymwirkungen zu den katalytischen Prozessen gehören, als es G. Bredig und seinen Schülern in vielen Punkten gelang, die Analogie zwischen den beiden Erscheinungsklassen nachzuweisen. Von der Identität war man aber doch noch nicht in allen Kreisen überzeugt[1]), da eine wichtige Eigenschaft der Fermente bisher bei einfachen Katalysen nicht zu finden war — nämlich die stereochemische Spezifizität. Die vorliegende Arbeit will nun diese Lücke ausfüllen. Sehen wir zu, wie weit hier die Analogie geht, und welche Schlüsse aus unsern Resultaten für die Fermente zu ziehen sind.

Das wichtigste Resultat dieser Arbeit lässt sich dahin formulieren, dass die optisch aktiven Basen die Zersetzung der beiden Antipoden der Kampfo- und Bromkampfocarbonsäure verschieden stark katalytisch beschleunigen. Der grösste beobachtete Unterschied betrug ca. 50%. Sehen wir uns jetzt nach analogen Resultaten in den zahlreichen Arbeiten um, die die stereochemische Spezifizität der Fermente betreffen:

Oxydative Prozesse. Wie R. O. Herzog und A. Meier[2]) für Penicillium glaucum gezeigt haben, lässt sich die vergärende Wirkung der Schimmelpilze bei der Pasteurschen biologischen Spaltungsmethode der inaktiven Verbindungen auf eine fermentative, vom Leben der Pilze unabhängige Oxydation zurückführen. Es lassen sich deshalb die mit Pilzen erhaltenen Resultate als für Oxydation geltend ansehen. Es sind hier also die Fälle zu nennen, wo durch Pilze eine optische Aktivierung inaktiver Gemische gelungen ist[3]). In diesen Fällen wurde gewöhnlich zur inaktiven Lösung die Pilzkultur zugesetzt und nach Unterbrechung der Reaktion gefunden, dass das Unangegriffene optisch aktiv geworden war und in vielen Fällen nur den einen Antipoden enthielt. Daraus darf aber nicht der Schluss gezogen werden, dass dieser Antipode gar nicht angegriffen wird, denn erstens war die zurückbleibende Menge in den meisten Fällen kleiner als die Hälfte der ursprünglichen, zweitens die Angriffszeit gewöhnlich nur kurz. So geben E. Schultze und E. Bosshard[4]) an, dass bei der Einwirkung von Penicillium glaucum auf in-Leucin stets vielmehr als die Hälfte verschwindet (das unangegriffene ist

[1]) Vgl. die Einleitung.
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **57, 35** (1908).
[3]) Eine Zusammenstellung vgl. A. Werner, Stereochemie S. 87.
[4]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **10, 134** (1886).

l-drehend). Es fanden auch R. O. Herzog und A. Meier[1]), dass die getöteten Pilzsubstanzen sowohl *d*- wie *l*-Weinsäure, — Milchsäure, — Mandelsäure verbrennen, das eine Isomere aber schneller als das andere. Ebenso fanden A. Mc Kenzie und A. Harden[2]), dass, wenn die Einwirkung der Pilze genügend lange dauert, stets beide Isomere angegriffen werden. Auch bei der Vergärung der Aminosäuren mit Hefe fand F. Ehrlich[3]), dass beide Antipoden vergoren werden, wenn auch oft mit sehr verschiedener Geschwindigkeit; bei β-Amino- und -Buttersäure war der Verlauf sogar symmetrisch.

Für die Wirkung der Tyrosinase aus Russula Queletii Fr. konnten G. Bertrand und M. Rosenblat[4]) keine Spezifizität nachweisen, indem racemisches Tyrosin während des ganzen Verlaufes der Oxydation inaktiv blieb. E. Abderhalden und M. Guggenheim[5]) fanden dagegen, dass Tyrosinase aus Russula delica zwar beide Isomeren des Tyrosins oxydiert, das natürliche *l*-Tyrosin aber bedeutend schneller als seinen Antipoden. Nach C. Neuberg[6]) verläuft die durch gewöhnliche Fäulniserreger bewirkte Fäulnis[7]) der racemischen Glutaminsäure symmetrisch, dagegen die der racemischen α-Aminoisovaleransäure nach C. Neuberg und L. Karczag[8]) asymmetrisch, wobei die noch nicht angegriffene Säure 11% der *l*-Komponente im Überschusse enthält.

Alkoholische Gärung. Nach den Untersuchungen von E. Fischer und H. Thierfelder[9]) ist das Verhalten der Hefe, also der Zymase, den Hexosen gegenüber besonders spezifisch. Während *d*-Glukose, -Fruktose, -Mannose und -Galaktose leicht angegriffen werden, geben ihre optischen Antipoden innerhalb acht Tagen keine grössere CO_2-Entwicklung als die Hefe in Wasser allein. Die andern Hexosen werden weder als *d*-, noch als *l*-Formen durch Hefe angegriffen.

Milchsäuregärung. Die Einwirkung verschiedener Arten von Milchsäurebakterien[10]) auf verschiedene Gärsubstrate (aus der Zucker-

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 57 (1909).
[2]) Journ. chem. Soc. **83**, 424 (1903).
[3]) Biochem. Zeitschr. **1**, 8 (1906) und **8**, 438 (1908).
[4]) Bull. Soc. Chem. **3**, 394 (1908).
[5]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 331 (1907).
[6]) Biochem. Zeitschr. **18**, 431 (1909).
[7]) Die Fäulnis ist zwar kein reiner Fermentprozess, die stereochemische Spezifizität wird wohl aber Fermenten zukommen.
[8]) Biochem. Zeitschr. **18**, 435 (1909).
[9]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2031 (1894).
[10]) Deren Wirkung einem Enzym zukommt. Vgl. C. Oppenheimer, Fermente S. 296 (1903).

gruppe) führt nach R. O. Herzog und F. Hörth[1]) zu Milchsäure, die entweder inaktiv ist oder ein Gemisch aus inaktiver Säure mit einem Überschuss der einen drehenden Form darstellt. Der Sinn der Drehung hängt nur von der Bakterienart (Ferment), nicht vom Substrat ab. Die Autoren nehmen deshalb an, dass es sich hier wahrscheinlich um die Bildung der Milchsäure aus einem gemeinsamen symmetrischen oder racemischen Zwischenprodukt, die durch die verschiedenen Fermente asymmetrisch beeinflusst wird, handelt. G. Bertrand und G. Weisweiller[2]) haben nachgewiesen, dass das aus Yoghourt (bulgarische, geronnene Milch) isolierte Ferment den Milchzucker der Milch in ein Gemisch der *d*- und *l*-Milchsäure mit einem Überschuss an *d*-Säure verwandelt, während in künstlicher Nährflüssigkeit[3]) aus Glukose, Mannose u. a. inaktive Milchsäure entsteht.

Hydrolytische Spaltungen.

Fette. Bei der Hydrolyse der Methyl-, Äthyl-, Isoamyl- und Benzylester der inaktiven Mandelsäure durch fettspaltendes Ferment (Lipase aus Schweineleber) beobachtete H. D. Dakin[4]), dass die rechtsdrehenden Ester der *d*-Säure schneller hydrolysiert werden als die *l*-Ester. Das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten der beiden Antipoden habe ich aus den Versuchsdaten zu ca. 1·7, 2·2, 1·4 und 1·4 berechnet. Diese Unterschiede zwischen den beiden Antipoden mit Lipase sind also von derselben Grössenordnung, wie wir sie bei den Kampfocarbonsäuren mit Chinin und Chinidin gefunden haben. H. D. Dakin ging von inaktivem Ester aus und bekam zunächst eine Drehung sowohl der Säure wie des ungespaltenen Esters; die Drehung ging dann durch ein Maximum, und bei vollständiger Hydrolyse resultierte wieder inaktive Säure. Es ist dies ein Verhalten, welches sich auch für unsern Fall ganz aus den Figg. 1, 2, 3 ablesen lässt. Auch Derivate der Mandelsäure zeigten dasselbe Verhalten[5]). C. Neuberg und E. Rosenberg[6]) konnten aus *in*-Dibromstearinsäuretriglycerid durch Hydrolyse mit Lipase (aus Ricinussamen) eine rechtsdrehende Säure und ein rechtsdrehendes, nicht angegriffenes Glycerid erhalten.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 131 (1909).

[2]) Lieb. Ann. **351**, 486 (1907).

[3]) G. Bertrand und F. Duchacek, Compt. rend. **148**, 1338 (1909). Biochem. Zeitschr. **20**, 100 (1909).

[4]) Journ. of Physiology **30**, 253 (1903).

[5]) Journ. of Physiology **32**, 199 (1905).

[6]) Biochem. Zeitschr. **7**, 191 (1907).

Zucker und Glukoside. Hier sind die klassischen Arbeiten von E. Fischer[1]) zu nennen. Während *α-d*-Glukoside von den Hefefermenten hydrolysiert werden, konnte nach 20stündiger Einwirkung derselben auf *α-l*-Methylglukosid keine Hydrolyse wahrgenommen werden. Dasselbe Verhalten zeigen die *β*-Glukoside gegenüber dem Emulsin; auch hier wurde eine Einwirkung auf das *l*-Isomere nicht beobachtet. Aber schon kleinere Unterschiede im Molekül — wie zwischen *d*- und *l*-Glukosiden derselben Reihe — genügen, um ausgeprägt verschiedenes Verhalten gegenüber den Fermenten zu zeigen: der Unterschied zwischen *α-d*-Glukosid und *β-d*-Glukosid liegt nur in der Spiegelbildisomerie der Glukosidgruppe, und doch konnte weder beim *α-d*-Glukosid durch Emulsin, noch beim *β-d*-Glukosid durch Hefeenzyme irgendwelche Wirkung nach 20 Stunden nachgewiesen werden, während von dem andern Isomeren in beiden Fällen weitgehende Hydrolyse stattfand. Dasselbe Verhalten zeigen die im Verhältnis der Spiegelbildisomerie in bezug auf das verbindende *C*-Atom stehenden Disaccharide (Maltose und Isomaltose).

Eiweissgruppe. Untersuchungen von E. Fischer und P. Bergell[2]) und vor allem von E. Fischer und E. Abderhalden[3]) haben gezeigt, dass auch die proteolytischen Fermente in ihren hydrolytischen Wirkungen auf Polypeptide ausgeprägte Spezifizität sowohl in bezug auf strukturchemische als auch auf die uns hier interessierenden stereochemischen Unterschiede im Bau der Substrate zeigen. Beim Angriff des Pankreassaftes des Hundes auf racemische Polypeptide wurden nur die angegriffen, welche die in der Natur vorkommenden optisch aktiven Aminosäuren enthielten, während die Antipoden nicht gespalten wurden. Bei der Untersuchung der Wirkung der in den Presssäften der Pilze enthaltenen eiweissspaltenden Fermente auf Dipeptide fanden dagegen E. Abderhalden und H. Pringsheim[4]), dass diese entfernt nicht so spezifisch wirken, wie das Pankreasferment. Der Pressaft aus Allescheria oder Aspergillus niger spaltete z. B. das *dl*-Alanylglycin symmetrisch; der aus Allescheria gayonii und aus Rhizopus tonkinensis spaltet die beiden Antipoden des Leucylglycins vollständig, aber mit verschiedener Geschwindigkeit; in beiden Fällen wird dabei dasjenige Dipeptid, welches in der Natur vorkommendes Leucin enthält, schneller hydrolysiert als sein Spiegelbild.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2985 (1894); Zeitschr. f. phyiol. Chemie **26**, 60 (1898).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2592 (1903).
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 52 (1905).
[4]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 249 (1909).

Hierher gehören auch die Beobachtungen O. Warburgs[1]), der durch Einwirkung eines von Lipase befreiten Pankreatins auf *in*-Leucinnormalpropylester reines *l*-Leucin und unangegriffenen *d*-Ester erhielt. (In Gegenwart von Lipase war auch etwas von dem *d*-Ester hydrolysiert.)

Zum Schluss dieser langen Reihe sollen noch die schönen Versuche von O. Riesser[2]) erwähnt werden, der durch Hydrolyse des *in*-Arginins durch das von A. Kossel und H. D. Dakin[3]) entdeckte Ferment-„Arginase" das natürliche *d*-Ornithin und unangegriffenes *l*-Arginin erhalten hat.

Auf die zahlreichen Beobachtungen über verschiedenes Verhalten der Antipoden im Tierkörper und auf die interessanten Arbeiten G. Bertrands, der mit Bakterien einige Reaktionen asymmetrisch leiten konnte, welche Erscheinungen sich wohl auch auf Fermentwirkungen zurückführen lassen werden, kann hier nicht eingegangen werden[4]). —

Die Betrachtung der hier wiedergegebenen Resultate lehrt, dass, ausgenommen die Zuckergruppe, auch in allen Klassen fermentativer Prozesse sich Fälle finden, wo das Verhältnis der Angriffsgeschwindigkeiten eines Fermentes auf die beiden Antipoden einerseits dem Werte Eins, anderseits dem Werte Unendlich sich nähert, und dass zwischen diesen Extremen die übrigen Fälle sich einordnen lassen. Es ist deshalb keine zu kühne Extrapolation, wenn man behauptet, dass auch in den Fällen, wo es noch nicht gelungen ist, die Angreifbarkeit der beiden Antipoden nachzuweisen, es sich nur um eine ausserordentlich langsame Einwirkung auf den nur scheinbar unangreifbaren handelt, dass also dieser Unterschied zwischen den Antipoden nicht in „ja" und „nein" besteht, sondern nur quantitativen Charakter trägt. Weisen doch auch die durch die sogenannten „sterischen Hinderungen" verbildlichten Erscheinungen, die im Viktor Meyerschen Esterifikationsgesetze[5]) ihren Ausdruck finden, nur graduelle[6]) Unterschiede von den üblichen auf. Dieser Schluss wird um so berechtigter, als die längste Zeitdauer, auf die die Versuche von E. Fischer ausgedehnt waren, und während welcher eine Einwirkung der Hefe

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 204 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 210 (1906).

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 321 (1904).

[4]) Vgl. darüber E. Abderhalden, Physiol. Chemie (1909), und A. Werner, Stereochemie, S. 70.

[5]) Vgl. A. Werner, Stereochemie, S. 385 fl.; A. Hantzsch, Grundriss der Stereochemie, 2. Aufl. 1904, S. 179; van't Hoff, Lag. d. At. im Raume (1908), S. 108.

[6]) M. Rosanoff und W. C. Prager, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 275 (1909).

nicht zu beobachten war, acht Tage betrug, während z. B. McKenzie und Harden[1]) bei ihren Versuchen bis fünf Monate gewartet haben und in der Tat dann immer das Angreifen der beiden Antipoden beobachten konnten.

Nun wurde durch die für das ganze Gebiet vorbildlichen und grundlegenden Untersuchungen E. Fischers über alkoholische Gärung, wo ja der eine Antipode gar nicht angegriffen zu sein scheint, dies Verhalten zunächst zur Regel für die Fermente erklärt, und deshalb ist es verständlich, dass man sich in den Fällen, wo beide Antipoden angegriffen werden, die Frage gestellt hat, ob dies nicht dem Vorhandensein zweier Fermente zusammen, von denen jedes nur je einen Antipoden angreift, zuzuschreiben wäre.

Es ist zwar mit Recht die verneinende Antwort als die wahrscheinlichere bezeichnet worden[2]), einwandsfrei wurde es aber bis jetzt noch in keinem Falle bewiesen, dass der Angriff auf beide Antipoden nur einem Ferment zuzuschreiben ist. G. Bertrand und M. Rosenblat[3]) geben z. B. als Beweis, dass die gleichschnelle Oxydation der beiden Antipoden des *in*-Tyrosins durch Tyrosinase nicht zweien in gleicher Menge vorhandenen antipodischen Fermenten, sondern einem zuzuschreiben ist, an, dass sie durch Einwirkung gleicher Mengen der Fermentlösung einmal auf das aktive, das andere Mal auf die gleiche Menge des inaktiven (von jedem Antipoden also nur die Hälfte enthaltenden) Tyrosins nach gleicher Zeit annähernd gleiche Mengen von Melaninen (Produkt der Oxydation) erhalten haben, während bei zwei Fermenten nach der Meinung der Autoren die Mengen sich wie 1:2 verhalten müssten. Ist aber die Geschwindigkeit der Fermentreaktion proportional der Konzentration des Substrates, so lässt sich ja dies Resultat auch bei Wirkung zweier unabhängiger Fermente erwarten, denn jeder Antipode wird jetzt nur mit halb so grosser Geschwindigkeit im *in*-Gemisch angegriffen, als wie ein reiner Antipode allein. Kennt man aber das Zeitgesetz, so wird sich in der Tat in vielen Fällen durch dieses Verfahren (oft wird es ratsam sein, von der *in*-Verbindung die doppelte Menge als von der aktiven zu nehmen) die Frage entscheiden lassen.

Machen wir aber der grössern Wahrscheinlichkeit wegen und der Einfachheit halber die Annahme[4]), dass die Wirkungen in allen Fällen

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **83**, 424 (1903).

[2]) Vgl. O. Herzog und F. Hörth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 151 (1909).

[3]) Bull. Soc. Chem. **3**, 394 (1908).

[4]) Für diese spricht auch die Tatsache, dass in den allermeisten Fällen der vom Fermentpräparat schwerer angreifbare Antipode der in der Natur nicht vor-

einem Ferment zukommen, und untersuchen wir, wie weit dann ihre Analogie mit unsern Resultaten bei den Kampfocarbonsäuren geht. Die Unterschiede zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Antipoden sind bei Fermenten bald kleiner, bald grösser als die bei uns bis zu etwa 50% gehenden. Nach dieser Richtung sind also unsere Resultate vollkommen den bei den Fermenten vergleichbar. Weiter lassen sich sowohl bei unserer Katalyse als auch bei den Fermenten Katalysatoren finden, welche den einen Antipoden schneller angreifen als den andern, und solche, die sich umgekehrt verhalten:

Es werden nämlich schneller als ihre Antipoden angegriffen:

d-Kampfocarbonsäure durch Nikotin, Chinidin	*d*-Mandelsäure durch Schizomycet, Weinhefe	α-Glukoside durch Maltase
l-Kampfocarbonsäure durch Cinchonin, Chinin	*l*-Mandelsäure durch Penicillium glauc., Aspergillus mucor	β-Glukoside durch Emulsin
d-Bromkampfocarbonsäure durch Chinidin	*d*-Weinsäure durch Penicillium glauc.	
l-Bromkampfocarbonsäure durch Chinin	*l*-Weinsäure durch Schizomycet	

Vergleicht man die Einwirkung eines und desselben Fermentes auf verwandte Körper, so findet man, das immer diejenigen Körper, die sich in ihrer Konfiguration entsprechen (unabhängig vom Drehungssinn), sich demselben Ferment gegenüber gleich verhalten. Dasselbe finden wir auch in unserm Falle.

So entsprechen sich nämlich konfigurativ und werden schneller als ihre Antipoden angegriffen:

d-Kampfocarb. und *d*-Bromkampfocarb.[1]) durch Chinidin	*d*-Glukose und *d*-Fruktose (links drehend) durch Hefe	*d*-Mandelsäureester[2]) *l*-Phenylchloressigsäureester und *d*-Phenylmethoxylessigsäureester durch Lipase
l-Kampfocarb. und *l*-Bromkampfocarb.[1]) durch Chinin		

Wenn auch nicht zu verkennen ist, dass diese Übereinstimmung vielleicht eine zufällige sein kann, da es sich bei unsern Versuchen

---

kommende ist. Würde es sich also um die Wirkung zweier Fermente handeln, so müsste man annehmen, dass der Organismus für Funktionen, die er nicht zu verrichten hat (Angreifen nicht vorkommender Stoffe), spezielle Einrichtungen (besonderes Ferment) besitzt, was im Widerspruch mit der Tatsache der biologischen Zweckmässigkeit (vgl. M. Verworn, Allgemeine Physiologie 1909, S. 218) steht.

[1]) Vgl. Verh. d. Naturh. Med. Ver. zu Heidelberg, loc. cit. S. 406.

[2]) H. D. Dakin, Journ. of Physiology **32**, 199 (1905).

nur um zwei Fälle handelt, so springt doch, soweit das experimentelle Material reicht, die Analogie auch in diesem Punkt in die Augen.

Wenn wir jetzt diesen Erscheinungen näher treten wollen, so haben wir zwei mögliche Betrachtungsweisen: erstens vom Standpunkte der chemischen Dynamik und zweitens eine atomistische:

Es wurde sehr wahrscheinlich gemacht, dass das verschiedene Verhalten der antipodischen Substrate dem optisch aktiven Katalysator gegenüber sich in unserm Falle der Kampfocarbonsäuren restlos auf zwei Faktoren zurückführen lässt: nämlich auf eine für die beiden Antipoden verschiedene Lage des homogenen Gleichgewichtes zwischen der Base, der Säure und dem durch deren Vereinigung gebildeten Salze (in der Lösung) und auf die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit dieser nicht in Spiegelbildisomerie zueinander stehenden Salze. In unserm Falle scheint der zweite Faktor die grössere Rolle zu spielen als die Unterschiede im Bindungsgrade. Im allgemeinen kann ausser diesen zwei eventuell noch ein dritter Faktor hinzukommen, nämlich die verschieden schnelle Vereinigung des Katalysators mit den beiden Substraten, die ja in unserm Falle bei beiden Isomeren wohl unmessbar schnell verläuft. Dieselben drei Faktoren genügen vollkommen, um auch die stereochemische Spezifizität der Fermente vom dynamischen Standpunkt aus des Rätselhaften zu entkleiden. Dass sie auch hier zur Geltung kommen, dafür spricht die allgemein verbreitete Ansicht über die Existenz von Zwischenverbindungen der Fermente mit den Substraten und die Annahme unvollständiger Bindung. Eine Hilfsannahme muss allerdings noch gemacht werden und ist bereits oft gemacht worden: nämlich dass die Fermente selbst optisch aktiv sind. Für diese spricht schon aber der Ursprung der Fermente überzeugend genug.

Von grösstem Interesse ist nun die Frage, welcher von diesen Faktoren für das Zustandekommen der Spezifizität der Fermente die ausschlaggebende Rolle spielt. H. D. Dakin schreibt in seiner schönen Arbeit über die asymmetrische Lipasewirkung[1]) allen drei Faktoren eine Rolle zu. Die am meisten verbreitete Anschauung, die in dem bekannten, von E. Fischer gegebenen Bild von Schloss und Schlüssel ihren Ausdruck findet, scheint jedoch in der absolut verschiedenen Lage des Gleichgewichtes den wichtigsten Grund zu sehen. Sie besagt ja, dass nur das eine Isomere sich mit dem Ferment zu vereinigen vermag; bei dem andern läge also danach das Gleichgewicht sehr weit nach der Seite ungebundener Komponenten. Die Unterschiede in den Geschwindig-

[1]) Journ. of Physiology **30**, 253 (1904).

keiten sowohl der Bildung als auch der weitern Zersetzung der Zwischenverbindungen scheinen bei dieser Deutung jener Auffassung keine genügende Berücksichtigung zu finden.

Viele Tatsachen sprechen aber im Gegenteil dafür, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in viel höherm Masse vom Bau des Moleküles abhängig ist, als das Gleichgewicht. Der am besten in dieser Richtung untersuchte Vorgang ist z. B. der umkehrbare Prozess der Esterbildung. Hier eben begegnen wir der Tatsache, dass durch gewisse „sterische" Anordnung der Atomgruppen sowohl die Esterbildung als auch die Hydrolyse in ihrer Geschwindigkeit auf minimale Beträge („sterische" Hinderung) der sonst gewöhnlich auftretenden herabgesetzt wird. Dagegen zeigt das Gleichgewicht keine besonders grosse Verschiedenheit[1]). Aber auch dort, wo die Unterschiede nicht so ausgeprägt sind, sehen wir dasselbe: während die Geschwindigkeit der Esterbildung zwischen Essigsäureanhydrid einerseits und Methyl-, bzw. Oktylalkohol anderseits 100, bzw. 35·8 beträgt, ist die Gleichgewichtskonstante 70, bzw. 72, also nahezu dieselbe[2]). Man ist deshalb keineswegs berechtigt, dem (durch die Gleichgewichtskonstante ja ausgedrückten) Grade der Möglichkeit der Verbindung zwischen Substrat und Ferment die Hauptrolle für die Erklärung der Spezifizität zuzuschreiben. Genauere Auskunft über die Rolle der genannten Faktoren kann nur von der Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Einwirkung der Fermente auf die beiden einzelnen Antipoden erwartet werden.

Versuchen wir jetzt, die Frage atomistisch anzugreifen, und fragen wir, wie die Unterschiede im Gleichgewicht und in den Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Konfiguration der Substrate und Katalysatoren (auch der Fermente) zusammenhängen. Wie lässt sich die Tatsache deuten, dass bei verwandten Stoffen die von einem bestimmten Katalysator oder Ferment schneller als ihre Antipoden angreifbaren Isomeren sich konfigurativ entsprechen? In welcher Beziehung stehen die verschiedenen Katalysatoren und Fermente, die den gleichen Antipoden schneller angreifen, in welcher diejenigen, die auf verschiedene so einwirken?

Wenden wir uns zunächst unserm Fall zu. Wir sahen früher, dass das Verhalten der Antipoden in Gegenwart der Alkaloide in der Hauptsache auf die ungleiche Reaktionsgeschwindigkeit der entsprechenden Salze zurückzuführen ist. Der grosse Unterschied zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit der Säure und der der Salze ist wohl der Bil-

[1]) Vgl. M. Rosanoff und W. L. Prager, loc. cit.

[2]) van 't Hoff, Vorlesungen, 3. Heft, S. 124 und 126 (1899).

dung der Gruppierung $C_8H_{14}\begin{cases} CHCOO \,.\, N \begin{smallmatrix} / \\ -H \\ \backslash \end{smallmatrix} \\ \;| \qquad\qquad | \\ CO \end{cases}$ zuzuschreiben, denn alle untersuchten Stickstoffbasen beschleunigen die Reaktion. Kommt nun verschiedenen Basen nicht eine gleichstarke Wirkung zu, so muss den an den Stickstoff gebundenen Gruppen ein Einfluss zugeschrieben werden, der von ihrer Beschaffenheit und Lage in bezug auf die Gruppen der Säure abhängig sein wird. Da aber bei asymmetrischem Bau einer bestimmten Base die Lage ihrer Gruppen in bezug auf dieselben Gruppen der Antipoden der Säure nicht die gleiche ist, wird der Unterschied im Verhalten beider verständlich. Geht man jetzt zu einer verwandten Säure über, so wird bei konfigurativ sich entsprechenden Säuren die Lage der Gruppen derselben Base in bezug auf gleiche Gruppen der analogen Säuren gleich oder sehr ähnlich sein; es ist also zu erwarten, dass sich diese denselben Basen gegenüber vergleichbar verhalten. Bei verschiedenen Basen werden auch die ausschlaggebenden Gruppen verschieden sein, ein einfacher Zusammenhang lässt sich daher nicht angeben.

Die Frage aber, welche Gruppen der Basen und Säuren es sind, deren Wechselwirkung hier ausschlaggebend ist, lässt sich in unserm Falle nicht beantworten, dazu sind die Substanzen viel zu kompliziert; umsomehr gilt das natürlich für die Fermente, für welche nach dieser Richtung sich nichts näheres angeben lässt. Sollte es aber gelingen, einen Fall zu finden, wo die reagierenden Stoffe einfach zusammengesetzt sind und die Beziehung der Konfiguration der beiden Bestandteile (in unserm Falle Säure und Base) sich wird feststellen lassen, so würden die Resultate ihres kinetischen Verhaltens von grosser Bedeutung für die Beurteilung des Einflusses verschiedener Gruppierung auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein. Eine Untersuchung derartiger Stereomeren, die aus einem gemeinsamen aktiven und je einem Antipoden eines zweiten asymmetrischen Körpers bestehen, würde somit in der Tat[1]) für den Aufbau einer systematischen Stöchiometrie der chemischen Kinetik von einiger Bedeutung werden können.

Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass die Tatsache, dass konfigurativ sich entsprechende verwandte Stoffe andern optisch aktiven gegenüber sich in der Regel ähnlich verhalten, nicht nur auf die Fermente und unsere Reaktion beschränkt ist. Es scheint daher dieser Tatsache eine tiefere Bedeutung zuzukommen. W. Marckwald und D. M. Paul[2]) finden, dass die Strychninsalze sowohl der *l*-Mandel-

[1]) Vgl. Einleitung und G. Bredig, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, **311** (1907).
[2]) Loc. cit.

säure als der *l-α*-Methoxylphenylessigsäure, die sich konfigurativ entsprechen, schneller racemisiert werden als die Salze der antipodischen Säuren. Und Chr. Winther[1]) machte darauf aufmerksam, dass diejenigen Antipoden von Säuren, welche Fermenten gegenüber sich gleich verhalten, auch in bezug auf die Löslichkeit ihrer Salze mit einer bestimmten optisch aktiven Base übereinstimmen. Da aber die Angreifbarkeit durch Fermente wohl sicher durch die Konfiguration bedingt ist, geben also konfigurativ sich entsprechende Säuren mit einer Base Salze, die in der Regel alle schwerer oder leichter löslich sind, als die Salze ihrer Antipoden. Dass die vergleichbar sich verhaltenden Antipoden verwandter Stoffe nicht immer die gleiche Drehung, sondern gleiche Konfiguration besitzen, ist bei Fermenten gut bekannt (vgl. S. 79). In unserm Falle haben die konfigurativ sich entsprechenden Säuren auch den gleichen Drehungssinn, es lässt sich also nicht feststellen, ob dieser nicht von Einfluss ist. Die Basen aber, die denselben Antipoden der Kampfocarbonsäure schneller angreifen, zeigen nicht den gleichen Drehungssinn. Chinin ist links-, Cinchonin rechtsdrehend, und beide zersetzen die *l*-Säure schneller als die *d*-Säure, dagegen ist Chinidin rechts-, Nikotin linksdrehend, während beide die *d*-Säure stärker als die *l*-Säure katalysieren.

Wenden wir uns jetzt der von E. Fischer und H. Thierfelder[2]) für den Fall der alkoholischen Gärung gegebenen und von E. Fischer[3]) auf die fermentative Glukosidspaltung ausgedehnten Theorie der stereochemischen Spezifizität der Fermente zu. Diese Autoren nehmen an, dass die Konfiguration des Fermentes der des Antipoden, auf den es wirkt, entsprechen muss, „damit diejenige Annäherung der Moleküle stattfinden kann, welche zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderlich ist". Durch diese Annahme, die auch in dem Bilde vom Schloss und Schlüssel (vgl. S. 31) veranschaulicht wird, ist für das Zustandekommen der stereochemischen Spezifizität das Hauptgewicht auf einen absoluten Unterschied der Fähigkeit der beiden Antipoden, in Verbindung mit dem Ferment zu treten, gelegt. Nur der eine Antipode soll danach dazu befähigt sein. Berücksichtigt man aber, dass Unterschiede von allen Graden im Verhalten der beiden Antipoden gegenüber einem Fermente zu finden sind[4]), so kann die Annahme, dass nur der eine Antipode in Verbindung mit dem Ferment

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 3016 (1895).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2031 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 83 (1898); Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2992 (1894).
[4]) Vgl. S. 77.

eingehen kann, jedenfalls nicht allgemein gültig sein und wird deshalb auch für die obengenannten Fälle wenig wahrscheinlich, wenn man die doch höchst wahrscheinliche Annahme macht, dass das Angreifen der beiden Antipoden einem und demselben Ferment zukommt. Ein asymmetrischer Schlüssel passt unter keinen Umständen in das Spiegelbild seines Schlosses, während das Ferment, obwohl mit verschiedener Leichtigkeit, beide Antipoden anzugreifen scheint. Ein Ferment ist übrigens, vom Standpunkte der Theorie der Katalyse betrachtet, mit einem Schlüssel auch deshalb nicht ganz vergleichbar, als ja dieser unbedingt nötig ist, um ein Schloss zu öffnen, dieses geht von selbst nicht auf, während das Substrat auch ohne Ferment reagiert, nur bedeutend langsamer. Natürlich stehen wir dabei auch im Gegensatz zu dem noch immer von mancher Seite[1]) vertretenen Standpunkte, dass die Fermentwirkung nur eine „Auslösung" einer an sich noch ruhenden Reaktion sei und nicht nur eine eventuell enorme Beschleunigung, wie wir meinen.

III. Asymmetrische Wirkungen der Katalysatoren (inkl. Fermente) bei umkehrbaren Reaktionen.

Den asymmetrischen Verlauf der allermeisten Synthesen der Natur, bei welchen aus symmetrischem Material merklich nur das eine optische Isomere der entstehenden asymmetrischen Verbindungen gebildet wird, ist in den früher erwähnten Arbeiten zum Teil nachzuahmen gelungen, zum andern der Weg dazu von uns bereits besprochen, soweit es sich um einseitig verlaufende Reaktionen handelt. Bei der grossen Rolle aber, welche die umkehrbaren Fermentreaktionen[2]) im Haushalte der Natur spielen, dürfte es von Interesse sein, die Bedingungen näher zu beleuchten, unter welchen mittels Katalysatoren asymmetrische Synthesen auch bei umkehrbaren Reaktionen zu erwarten sind, umsomehr, als auf manche unerklärte Befunde der Fermentchemie von den hier zu entwickelnden Gesichtspunkten aus etwas Licht geworfen wird. Es sei hier nur das allgemeine Schema angegeben und nur der eine Typus der hier möglichen

---

[1]) Abderhalden, Physiolog. Chemie, 2. Aufl., S. 620.

[2]) Allgemeines darüber vgl. J. Loeb, Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen, S. 20 (1906); R. Höber, Physik. Chemie der Zelle und Gewebe, 2. Aufl. (1906), S. 375; E. Fischer, Organische Synthese und Biologie S. 14 (1908); van 't Hoff, Lagerung d. Atome im Raume, 3. Aufl., 1908, S. 53; W. M. Bayliss, Nature of Enzyme Action, London 1908, S. 28; deutsch übersetzt von K. Schorr: „Wesen der Enzymwirkung", Dresden 1910, S. 30; Taylor, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 585 (1909).

Reaktionen berücksichtigt, der bei den zu besprechenden Fermentreaktionen vorkommen wird.

Bei der Reaktion $a + b \rightleftarrows x$[1]) sollen a und b symmetrische, x dagegen ein asymmetrischer Körper sein. Geht man von a und b aus, und arbeitet man unter symmetrischen Bedingungen, so lautet die Reaktionsgleichung $2a + 2b \rightleftarrows x_d + x_l$, die beiden Antipoden x_d und x_l entstehen in gleicher Menge, und es ist die Gleichgewichtskonstante für jeden Antipoden $K = \frac{C_{x_d}}{C_a . C_b} = \frac{C_{x_l}}{C_a . C_b} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}$, wo $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ die Geschwindigkeitskonstanten ohne Ferment und C Gleichgewichtskonzentrationen bedeuten. .

Dieser ganze Vorgang lässt sich in vier Reaktionen zerlegen, nämlich 1. $a + b \rightarrow x_d$, 2. $a + b \rightarrow x_l$, 3. $x_d \rightarrow a + b$ und 4. $x_l \rightarrow a + b$. Setzt man aber nun zum erreichten Gleichgewicht einen optisch aktiven Katalysator (er sei mit As bezeichnet) hinzu, der auf die Geschwindigkeit aller vier Reaktionen dadurch einen Einfluss auszuüben vermag, dass er sich mit den reagierenden Stoffen (bei 1. und 2. z. B mit a) verbindet, und dass die dadurch resultierenden Verbindungen eine andere Reaktionsgeschwindigkeit z. B. der Bildung von x_d und x_l, als die ursprünglichen (ohne Katalysator) besitzen (das ist ja der heute allgemein angenommene Mechanismus der Fermentreaktionen, vgl. auch unsere Reaktion), so wird im allgemeinen die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit von 1. eine andere sein als von 2. (analog S. 70), und auch die von 3. eine verschiedene als die von 4. (vgl. die Kampfocarbonsäure), da ja der Katalysator dank seiner optischen Aktivität stereochemisch spezifisch wirkt[2]). Es mögen nun für die sehr schnell (willkürliche Annahme als Beispiel) verlaufenden Reaktionen $a + As \rightleftarrows aAs$, $x_d + As \rightleftarrows x_d As$ und $x_l + As \rightleftarrows x_l As$ die Gleichgewichtskonstanten:

$$k_1 = \frac{C_{aAs}}{C_a . C_{As}},\; k_2 = \frac{C_{x_d As}}{C_{x_d} . C_{As}} \text{ und } k_3 = \frac{C_{x_l As}}{C_{x_l} . C_{As}}$$

gelten. Bedeuten noch $\underset{\rightarrow}{k_d}$, $\underset{\rightarrow}{k_l}$, $\underset{\leftarrow}{k_d}$ und $\underset{\leftarrow}{k_l}$ die Geschwindigkeitskonstanten der obigen vier numerierten Reaktionen mit Katalysator, so lassen sich die Gleichgewichte für die einzelnen Antipoden nach dem kinetischen Koexistenzprinzip folgendermassen darstellen:

$$\underset{\rightarrow}{k_d} C_b . C_{aAs} + k_{\rightarrow} C_a C_b = \underset{\leftarrow}{k_d} C_{x_d As} + k_{\leftarrow} C_{x_d},$$

---

[1]) Z. B. $C_6H_5C^O_H + HCN \rightleftarrows C_6H_5CH^{OH}CN$.

[2]) Denn es wird $aAs + b \rightarrow x_d As$ nicht gleich schnell wie $aAs + b \rightarrow x_l As$ verlaufen, und das trifft auch für die entgegengesetzten Reaktionen von $x_d As$ und $x_l As$ zu.

oder mit obigen Gleichungen kombiniert:

$$(\underset{\rightarrow}{k_d}\, k_1\, C_{As} + k_{\rightarrow})\, C_a \,.\, C_b = (\underset{\leftarrow}{k_d}\, k_2\, C_{As} + k_{\leftarrow})\, C_{x_d}$$

und dem analog:

$$(\underset{\rightarrow}{k_l}\, k_1\, C_{As} + k_{\rightarrow})\, C_a \,.\, C_b = (\underset{\leftarrow}{k_l}\, k_3\, C_{As} + k_{\leftarrow})\, C_{x_l}$$

oder:
$$1.\quad C_{x_d} = \frac{(\underset{\rightarrow}{k_d}\, k_1\, C_{As} + k_{\rightarrow})\, C_a \,.\, C_b}{\underset{\leftarrow}{k_d}\, k_2\, C_{As} + k_{\leftarrow}}$$

und:
$$2.\quad C_{x_l} = \frac{(\underset{\rightarrow}{k_l}\, k_1\, C_{As} + k_{\rightarrow})\, C_a \,.\, C_b}{\underset{\leftarrow}{k_l}\, k_3\, C_{As} + k_{\leftarrow}}.$$

Daraus findet man:

$$\frac{C_{x_d}}{C_{x_l}} = \underset{A.}{\frac{\underset{\rightarrow}{k_d}\, k_1\, C_{As} + k_{\rightarrow}}{\underset{\rightarrow}{k_l}\, k_1\, C_{As} + k_{\rightarrow}}} \,.\, \underset{B.}{\frac{\underset{\leftarrow}{k_l}\, k_3\, C_{As} + k_{\leftarrow}}{\underset{\leftarrow}{k_d}\, k_2\, C_{As} + k_{\leftarrow}}}.$$

Da die sich entsprechenden Glieder für d und für l im Zähler und Nenner im allgemeinen untereinander verschieden sein werden, und kein Grund vorliegt, dass $A = 1/B$ sein sollte (in einzelnen Fällen kann das ja vorkommen), so wird man also in der Regel im Gleichgewicht verschiedene Mengen von x_d und x_l erwarten müssen. Das bedeutet aber nichts anderes als eine asymmetrische Synthese. Nimmt man als Spezialfall z. B. an, dass die Glieder $\underset{\rightarrow}{k_d} \,.\, k_1 \,.\, C_{As}$ und $\underset{\rightarrow}{k_l} \,.\, k_1 \,.\, C_{As}$ klein sind gegen $\underset{\rightarrow}{k}$, d. h. also, dass As die Doppelreaktionen von links nach rechts wenig beeinflusst, nehmen wir ferner an, dass bei der Doppelreaktion von rechts nach links gelesen As die Zersetzung von x_l viel stärker beschleunigt, als die von x_d, so wird im Gleichgewicht neben a und b beinahe ausschliesslich x_d vorhanden sein, denn es wird das Glied $A = 1$ und das Glied B sehr gross. Es sei hier gleich hervorgehoben, dass die soeben gemachte Annahme, dass ein Katalysator so verschieden die beiden Richtungen einer umkehrbaren Reaktion beeinflussen kann, also das Gleichgewicht ändert, bei der Annahme von Zwischenverbindungen garnicht im Widerspruche mit der Theorie steht, die ja nur für vollkommen regenerierte Katalysatoren fordert, dass sie das Gleichgewicht nicht beeinflussen[1]).

Mit chemisch definierten Katalysatoren (wo man die einzelnen Grössen k direkt messen könnte), wurde bis jetzt eine derartige

[1]) Vgl. Bredig, Ergebn. d. Physiol. [1] **1**, 174 (1902); E. Abel, Z. f. Elektroch. **13**, 558 (1907); S. F. Acree und J. M. Johnson, Amer. Chem. Journ. **38**, 258 (1907); J. Steglitz, ibid. **39**, 29 (1908); H. Euler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 146 (1907).

asymmetrische Synthese nicht versucht[1]). In einer Arbeit von L. Rosenthaler[2]) ersehe ich aber die Realisierung dieses Gedankens bei den Fermenten:

L. Rosenthaler untersuchte die Reaktion:

$$C_6H_5C{}^{O}_{H} + HCN \rightleftarrows C_6H_5CH{}^{OH}_{CN},$$

welche in wässeriger Lösung ohne irgendwelche Zusätze, bei 30° innerhalb zwölf Stunden zu einem Gleichgewicht führt, in welchem gegen 60% der Ausgangsstoffe $\left(HCN \text{ und } C_6H_5 \,.\, C{}^{O}_{H}\right)$ verbraucht und zu gleichen Beträgen der Antipoden des asymmetrischen Nitrils zusammengetreten sind. Die Lösung ist vor wie nach der Reaktion optisch inaktiv. Lässt man aber die Reaktion sich in Gegenwart von Emulsin vollziehen, so geht der Verbrauch der Ausgangsstoffe schneller vor sich, das Gleichgewicht wird nach der Seite des Nitrils hin verschoben (80% Bindung), und man erhält je nach den Bedingungen (Variationen in dem Mengenverhältnis von $C_6H_5.CHO$ und HCN, in der Reihenfolge und der Geschwindigkeit der Mischung der Bestandteile) grössere oder kleinere Rechtsdrehung des entstandenen Nitrils. Die Versuchsdaten lassen nicht erkennen, ob diese Unterschiede in der Rechtsdrehung auf verschiedenes Verhältnis von *d*- und *l*-Nitril oder auf ungleiche Gesamtnitrilbildung zurückzuführen sind. In einem nach dieser Richtung von Rosenthaler ausgeführten Versuch ergab sich aber, dass das Nitril beinahe reines *d*-Nitril darstellt. Während also ohne Emulsin *d*- und *l*-Nitril in gleicher Menge gebildet werden, ist mit Emulsin die Menge des *l*-Nitrils im Gleichgewicht jedenfalls eine sehr kleine (vielleicht nahezu Null). L. Rosenthaler unterscheidet in dieser Emulsinwirkung zwei Faktoren: er spricht von katalysierenden Emulsinbestandteilen[3]), welche die Beschleunigung der Nitrilbildung bewirken, und von „dirigierenden", welche bedingen, dass die Synthese nach der Richtung des *d*-Nitrils dirigiert wird. Nun findet er weiter, dass die katalytische Wirkung der Nitrilbildung sich beim Emulsin zum grössten Teil aufrecht erhalten lässt, wenn man es nach dem Erhitzen von Albuminen, albuminoiden Substanzen und Kohlehydraten befreit. Es bleiben dann in der Lösung nur noch *Ca*-, *Mg*- und *K*-Salze, und es zeigte sich, dass diese in der Tat die Nitrilbildung

[1]) Solche Versuche sind aber jetzt in Prof. Bredigs Laboratorium in Gang.

[2]) Biochem. Zeitschr. **14**, 238 (1908).

[3]) Vgl. auch L. Rosenthaler, Biochem. Zeitschr. **17**, 257 und **19**, 186 (1909).

beschleunigen, aber nicht optisch aktivierend dabei wirken. Was von der Wirkung des „dirigierenden“ Fermentes im Emulsin zu denken ist, äussert Rosenthaler nicht.

Auf Grund unserer obigen Ausführungen können wir aber die Verhältnisse leicht übersehen. Betrachten wird den Ausdruck:

$$\frac{C_{x_d}}{C_{x_l}} = \underbrace{\frac{\overrightarrow{k_d}\, k_1 C_{As} + \overrightarrow{k}}{\overrightarrow{k_l}\, k_1 C_{As} + \overrightarrow{k}}}_{A.} \cdot \underbrace{\frac{\overleftarrow{k_l}\, k_3 C_{As} + \overleftarrow{k}}{\overleftarrow{k_d}\, k_2 C_{As} + \overleftarrow{k}}}_{B.},$$

so ist in diesem Falle das Produkt A nahe gleich Eins, denn, da nach Rosenthaler hier die beschleunigende Wirkung der Nitrilbildung zum grössten Teil obigen *Ca*-, *Mg*- und *K*-Salzen zuzuschreiben ist, kann sie nicht stereochemisch spezifisch, sondern muss für beide Antipoden beinahe gleich sein, also $\overrightarrow{k_d} = \overrightarrow{k_l}$. Wenn also die Versuche Rosenthalers ergeben, dass das *d*-Nitril also x_d in viel grösserer Menge im Gleichgewichte vorhanden ist als x_l, wenn also $\frac{C_{x_d}}{C_{x_l}}$ und deshalb wegen $A = 1$ auch B sehr gross ist, so kann das nur darin seinen Grund haben, dass $\overleftarrow{k_l}\, k_3$ viel grösser als $\overleftarrow{k_d}\, k_2$ ist, dass also die Zersetzung des *l*-Nitrils in viel stärkerm Masse durch Emulsin beschleunigt wird, als die des *d*-Nitrils. Letztere Beschleunigung ist vielleicht praktisch Null. Diese einfache Erklärung zeigt, dass wir auch hier den Fermenten in keiner Weise Wirkungen zuzuschreiben brauchen, die einfachen Katalysen nicht zukommen, und die L. Rosenthaler mit den Ausdrücken „dirigierende“, „Asymmetrasewirkungen“ bezeichnen zu müssen geglaubt hat. Denn das Resultat lässt sich einfach auf stereochemisch spezifische Wirkung des Emulsins als Katalysator für die Nitrilzersetzung zurückführen, wie wir sie auch bei Alkaloiden für die Kampfocarbonsäurezersetzung gefunden haben. Wir begegnen hier auch der sehr interessanten Eigenschaft eines Fermentes, bei einem umkehrbaren Prozesse die Reaktion in einer Richtung (Zersetzung des *l*-Nitrils) in viel höherm Masse zu beschleunigen, als in der umgekehrten. Dass dieses nicht im Widerspruch mit der Theorie der Katalyse steht, wurde oben erwähnt. Es ist nach den Befunden mit den Salzen sogar nicht ausgeschlossen, dass die Synthese durch das spaltende Ferment praktisch garnicht beschleunigt wird.

Gehen wir jetzt über zu der synthetischen Wirkung der Fermente in der Zuckergruppe, bei welcher interessante stereochemische Verhältnisse auftreten:

Von dem Grundsatz geleitet, dass ein Katalysator in beiden Richtungen einer umkehrbaren Reaktion beschleunigend wirken muss, untersuchte A. Croft Hill[1]) die Wirkung des die Maltose spaltenden Fermentes, der Hefenmaltase, auf Glukose und fand, dass dabei in der Tat ein Dissaccharid entsteht, das er als Maltose angesehen hat. O. Emmerling[2]) hielt dem entgegen, es wäre nicht die Maltose, sondern die von Maltase unspaltbare Isomaltose entstanden, was von Hill[3]) als ein Widerspruch gegen die Theorie der Katalyse angesehen wurde. Die Frage wurde dann von E. F. Armstrong[4]) in Angriff genommen, und es ergaben sich höchst merkwürdige Resultate. Es zeigte sich zunächst, dass durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Glukoselösung sowohl Maltose als auch Isomaltose entsteht. Wird die Glukose der Wirkung des maltosespaltenden, nach E. Fischer Isomaltose aber nicht angreifenden Fermentes Maltase unterworfen, so bekommt man Isomaltose. Schliesslich gibt Glukose mit Emulsin, welches wohl Isomaltose, aber nicht Maltose hydrolysiert, die Maltose. Diese Resultate veranlassen Armstrong, den Satz auszusprechen, dass ein Ferment diejenigen Biosen synthetisiert, die es nicht zu spalten vermag, während man von der ältern Theorie der Katalyse geleitet das Gegenteil erwartet hat. Der Versuch von H. Euler[5]), diese Erscheinung durch die Annahme zu erklären, dass die synthetische Wirkung der Enzympräparate Antifermenten zukommt, welche das Isomere der durch das entsprechende Ferment hydrolysierbaren Biose aufbauen, ist wenig befriedigend. Denn es ist ebenso unverständlich, weshalb das Antiferment das Isomere synthetisieren sollte, als wenn es das Ferment selber wäre.

Man gewinnt aber, wie es mir scheint, den Weg zur Klärung der verwickelten Verhältnisse durch Betrachtung dieser Tatsachen von den allgemeinen Gesichtspunkten, wie sie in diesem Kapitel für umkehrbare Prozesse mit optisch aktiven Katalysatoren gegeben wurden. Dass es sich hier überhaupt um Gleichgewichtserscheinungen handelt, hat schon A. Croft Hill[6]) dadurch gezeigt, dass er den gleichen Zustand erreichte, gleichgültig, ob er von Glukose oder von Maltose ausging. C. Pomeranz[7]) konnte sogar für die Hillschen Daten das Massenwirkungsgesetz bestätigt finden.

[1]) Journ. chem. Soc. **73**, 634 (1898).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 600 und 2206 (1901).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1380 (1901).
[4]) Proc. of the Royal Soc. **76**, (B) 592 (1905).
[5]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 146 (1907).
[6]) Loc. cit.
[7]) Monatshefte der Chemie **23**, 750 (1902).

Wenden wir uns den Versuchen von Armstrong[1]) zu. Das wegen der ausserordentlich kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten ohne Katalysator praktisch nicht erreichbare Gleichgewicht zwischen Glukose einerseits und Maltose und Isomaltose anderseits möge bei denselben Mengen der Stoffe, wie das mit Hilfe der Säurekatalyse erreichte liegen. Denn Säuren kommen wahrscheinlich bei diesen Prozessen den idealen Katalysatoren sehr nahe. Dieses Gleichgewicht würde dann also auch ohne Katalysator nach den Angaben von Armstrong über die Säurewirkung so liegen, dass von Maltose und Isomaltose Mengen von gleicher Grössenordnung vorliegen. Mit Maltase dagegen erhält man neben unveränderter Glukose hauptsächlich Isomaltose, welche nach E. Fischer von der Maltase anscheinend nicht hydrolysiert wird. Wenn aber das Fermentpräparat in dem Versuch von Armstrong die Isomaltosebildung beschleunigt, und wenn diese Wirkung auch zu einem Gleichgewichte geführt hatte, so müssen wir dennoch annehmen, dass auch die Isomaltosezersetzung hier von demselben Fermentpräparat beschleunigt wird, da sonst bei Armstrong die ganze Glukose in Isomaltose sich hätte umsetzen müssen. Der Einwand, dass diese von uns im Versuche Armstrongs gleichzeitig angenommene Zersetzung der Isomaltose zu Glukose nicht von dem Fermente stamme, wird ja durch die Erfahrung widerlegt, dass ohne das Ferment die Bildung oder der Zerfall dieser Biose viel zu langsam ist, um merklich zu werden. Wenn daher Fischer keine Wirkung auf Isomaltose konstatieren konnte, so rührt das wohl von der kurzen Dauer seiner Versuche her, während die von Armstrong auf drei Monate sich erstreckten. Die Angaben Fischers zeigen aber, dass diese beschleunigende Wirkung auf die Isomaltosezersetzung bedeutend geringer als auf die Maltosezersetzung ist. Dann lässt sich aber das Armstrongsche Resultat vollkommen verständlich machen, wenn man annimmt, dass die synthetische Wirkung in der Richtung der Maltose von derselben Grössenordnung ist, als in der der Isomaltose, dass also die synthetische Wirkung des Fermentpräparates für die beiden Biosen weniger spezifisch verschieden ist als die hydrolytische. Denn dann muss wegen ihrer viel schnellern Zersetzung die Menge der Maltose im Gleichgewicht bedeutend kleiner als die der Isomaltose sein. Wir hätten dann ein vollständiges Analogon zu dem Rosenthalerschen Falle. Ebenso wird die von Armstrong beobachtete Tatsache, dass mit Emulsin die aus Glukose gebildete Maltosemenge im Gleichgewichte bedeutend grösser ist als die der Iso-

[1]) Taylors [Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 585 (1909)] Deutung dieser Versuche berücksichtigt nicht die Umkehrbarkeit der betreffenden Reaktionen.

maltose erklärlich, wenn wir annehmen, dass die Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Biosen mit Emulsin von gleicher Grössenordnung sind, während gleichzeitig nach den Versuchen von Fischer die Isomaltose von Emulsin viel schneller zersetzt wird als die Maltose. Nehmen wir daher an, dass die synthetische Wirkung der Fermente in diesem Falle weniger spezifisch als die zersetzende ist, so wird die Tatsache verständlich, dass hier ein Ferment gerade das Isomere in grösserer Menge aufbaut, welches es schwächer zersetzt. Einer nichtspezifischen synthetischen Wirkung eines Enzympräparates neben ausgesprochener Spezifizität der zersetzenden Wirkung sind wir schon bei der Besprechung der Rosenthalerschen asymmetrischen Synthese begegnet. Wir finden auch ähnliches, wenn wir uns den in Kapitel I dieses Teiles (S. 65 f.) wiedergegebenen Erfahrungen mit chemisch definierten Stoffen zuwenden. Die zersetzende Wirkung der Fermente auf Maltose und Isomaltose, die ja stereoisomer sind[1]), ist vergleichbar der Wirkung der Alkaloide auf *d*- und *l*-Kampfocarbonsäure, während ihre Entstehung aus Glukose dem S. 70 behandelten Fall $AsS \begin{smallmatrix} \nearrow AsX_d \\ \searrow AsX_l \end{smallmatrix}$ nahe kommt; denn obwohl Glukose (S) hier selbst schon aktiv ist und Maltose und Isomaltose (X_d und X_l) ja keine Spiegelbilder sind, entstehen sie, wie erwähnt, ohne Ferment (As) analog $S \begin{smallmatrix} \nearrow X_d \\ \searrow X_l \end{smallmatrix}$ in Mengen von derselben Grössenordnung. Nun gab der erste Fall asymmetrischer Katalyse, der von uns untersucht wurde, sogleich einen Unterschied zwischen den beiden Isomeren, und in einigen Fällen ging dieser bis 50%. Jedoch sind viele Versuche, die Reaktion $AsS \begin{smallmatrix} \nearrow AsX_d \\ \searrow AsX_l \end{smallmatrix}$ asymmetrisch zu führen, überhaupt erfolglos geblieben[2]), und die früher genannten Versuche über asymmetrische Synthese von Al. McKenzie ergaben in den meisten Fällen nur eine sehr schwache Aktivität, also auch hier recht geringe Unterschiede in den Pfeilrichtungen. Es scheint also die Einführung der Asymmetrie schwieriger vor sich zu gehen, als die kinetische Betätigung schon vorhandener stereochemischer Unterschiede.

---

[1]) Vgl. E. F. Armstrong, Proc. chem. Soc. **19**, 209 (1903). Journ. chem. Soc. **83**, 1305 (1903).

[2]) Vgl. J. B. Cohen und C. E. Whithely, Journ. chem. Soc. **79**, 1305 (1901); Proc. chem. Soc. **16**, 212 (1901). F. S. Kipping, Proc. chem. Soc. **16**, 226 (1901). E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 629 (1901). E. Fischer und M. Slimmer, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2575 (1903).

Wir haben die Annahme gemacht, dass die zersetzende wie auch die synthetische Wirkung der Fermente sich sowohl auf Maltose wie auf Isomaltose erstreckt. Die von A. C. Hill[1]) bei der Wiederaufnahme seiner für dieses Gebiet grundlegenden Versuche gewonnenen Resultate scheinen dies zu bestätigen. Er findet, dass die durch die Einwirkung von (maltasehaltigen) Hefeenzymen oder von Takadiastase und auch von Pankreasfermenten auf Glukoselösung entstehenden Biosen sich nach Verdünnen der Lösung von demselben Fermente, das sie synthetisiert hatte, nach genügend langer Einwirkung wieder in Glukose zersetzen lassen. Also ein bestimmtes Ferment beschleunigt sowohl die Bildung als auch die Hydrolyse der in Betracht kommenden Biosen. Was nun die erhaltenen Biosen anbelangt, so war z. B. durch die Hefenenzyme ein Gemisch von in der Hauptsache zweier Biosen entstanden, nämlich in kleiner Menge Maltose und in überwiegender eine früher unbekannte, von Hill Revertose genannte Biose, welche von Maltase viel langsamer hydrolysiert wird, als die Maltose. Es wäre also auch hier daran zu denken, dass die synthetischen Wirkungen des Fermentes weniger spezifisch sind, als die hydrolytischen, und dass deshalb wegen der grössern Angreifbarkeit der Maltose als der Revertose erstere in kleinerer Menge im Gleichgewicht vorhanden ist als letztere. Es darf aber nicht verschwiegen werden, dass hier auch das Vorhandensein von zwei Fermenten, von welchen jedes auf die Bildung und Zersetzung je einer der Biosen wirken könnte, nicht ausgeschlossen ist[2]).

Ein Grund dafür, dass Armstrong mit Maltase keine Maltose gefunden hat, kann auch in der von ihm benutzten präparativen Methode gesucht werden, bei welcher kleine Mengen leicht entgehen könnten. Im allgemeinen wird man in ähnlichen Fällen erwarten dürfen, dass ein bestimmtes Ferment sowohl auf die Bildung, als auf die Zersetzung aller möglichen Isomeren eine Einwirkung hat, deren Grad aber sehr verschieden sein kann, und das Resultat wird von ihrem gegenseitigen Verhältnis abhängen[3]). Auch kann das Resultat von verschiedenen Versuchsbedingungen beeinflusst sein: so findet z. B Hill Revertose, während Armstrong Isomaltose erhielt. Wichtig ist aber, im Auge zu behalten, dass es nicht notwendig ist, dass die entgegengesetzten Wirkungen auf ein bestimmtes Isomere gleich sind d. h., dass das Gleichge-

[1]) Journ. chem. Soc. **83**, 578 (1903). Diese Arbeit hat bis jetzt viel zu wenig Beachtung gefunden.

[2]) Dafür spricht z. B., dass andere maltasehaltigen Hefen, als die zur Synthese benutzte, die Revertose nach Hill langsamer zu spalten scheinen als diese.

[3]) Vgl. Taylor, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 585 (1909).

wicht durch das Ferment nicht verändert wird, denn diese Folgerung betrifft nur einen besondern idealen Typus von Katalysatoren, zu welchen weder die Fermente, noch alle in Zwischenverbindungen eingehende Katalysatoren streng gehören.

Eine nähere Untersuchung[1]) dieser verwickelten Verhältnisse unter Berücksichtigung der Geschwindigkeiten und der Gleichgewichte für jedes auftretende Isomere kann hier sehr wertvolles Material bringen und die etwa vorhandenen Regelmässigkeiten zutage fördern. Von grossem Interesse wäre vor allem die Prüfung, ob die hier geäusserte Vermutung, dass die synthetische Wirkung der Fermente bei den besprochenen Reaktionen vielleicht weniger spezifisch ist als die spaltende, zutrifft.

Ein viel einfacheres Beispiel für umkehrbare Fermentwirkungen bei optisch aktiven Stoffen, dessen nähere Untersuchung ebenso einfach als lohnend wäre, ist die Esterbildung und Verseifung, wenn es sich um Ester eines symmetrischen Alkoholes mit den beiden Antipoden einer optisch aktiven Säure oder umgekehrt handelt. Die verseifende Wirkung der Lipase in diesem Falle wurde in der besprochenen Arbeit von H. D. Dakin als spezifisch gefunden. Eine entsprechende, quantitative Untersuchung der Esterbildungsgeschwindigkeit und des Gleichgewichtes wird wohl interessante Resultate bringen. Dass dieser Fermentprozess zu einem wohl definierten Gleichgewicht führt, haben ja M. Bodenstein und W. Dietz[2]) gezeigt.

D. Rückblick und Schlussbetrachtungen.

Überblicken wir jetzt die Resultate dieser Arbeit und wenden wir uns den durch diese offen gelassenen Fragen zu:

Was zunächst die benutzte Methode der Reaktionsgeschwindigkeitsmessung anbelangt, so wurde gezeigt, dass diese gut reproduzierbare Resultate liefert und in den benutzten Fällen recht zuverlässig ist. Sie hat aber einen Nachteil, der ihre Anwendbarkeit beschränkt, nämlich, sie kann nur bei hoch siedenden Lösungsmitteln benutzt werden. Denn bei leicht flüchtigen ist nicht nur ein grosser Verlust an Lösungsmittel zu verzeichnen, sondern auch die Adsorption seiner Dämpfe auf dem porösen Natronkalk ist meist schwer zu verhüten, wodurch die Angaben der Wägung illusorisch werden. Hat man aber die Wahl des Lösungs-

[1]) Von Wichtigkeit wäre die Prüfung, ob, wie man auf Grund der Armstrongschen Resultate erwarten muss, durch die Einwirkung von Maltase auf Maltose neben Glukose auch Isomaltose entsteht, und ob man aus Isomaltose mit Emulsin ausser Glukose auch Maltose erhält.

[2]) Z. f. Elektroch. 12, 605 (1906) und Zeitschr. f. physiol. Chemie 52, 279 (1907).


U of M

mittels frei, so ist die Methode wegen der geringen erforderlichen Substanzmengen zur bequemen Verfolgung der Reaktionen mit CO_2-Entwicklung recht geeignet.

Die gefundene, beschleunigende Wirkung der Basen verdient weiter untersucht zu werden. Es ist wohl als sicher zu betrachten, dass die Wirkung darin besteht, dass das Carboxylsalz der Kampfocarbonsäure und der Bromkampfocarbonsäure schneller zerfällt als die Säure selbst. Es ist also diese Wirkung der Basen nicht zu vergleichen mit den üblichen katalytischen Wirkungen der Basen in ionisierenden Medien (Wasser, Alkohol), die nur dem Hydroxylion zuzuschreiben sind. Im Gegenteil: wie früher erwähnt, geht die Reaktion in wässeriger alkalischer Lösung nach Balcom sogar bedeutend langsamer als in saurer. Merkwürdig vor allem ist hier, dass die Base, obwohl sie die Carboxylgruppe bindet, dieselbe viel reaktionsfähiger macht.

Der grosse Unterschied in der Beeinflussung der Kampfo- und der Bromkampfocarbonsäure macht die Untersuchung anderer substituierter Kampfocarbonsäuren wünschenswert. Es wäre von grossem Interesse, zu prüfen, ob sich diese beschleunigende Wirkung auch auf andere CO_2 abspaltende Carbonsäuren wird ausdehnen lassen.

Der Reaktionsverlauf für die Kampfocarbonsäure wird sich wohl durch die S. 48 gegebenen Gleichungen ausdrücken lassen, wenn das Gleichgewicht zwischen Säure und Basen berücksichtigt wird. Die Lage dieses Gleichgewichtes wird sich bei niederer Temperatur wohl bequem durch Messung der Löslichkeit der Base ohne und mit Säure bestimmen lassen. Das Interesse für eine Untersuchung nach dieser Richtung wird durch die zu erwartenden Verschiedenheiten der Antipoden gesteigert.

Einen tiefern Einblick verspricht auch die Ausdehnung der Untersuchung auf eine grössere Anzahl Basen, um die Abhängigkeit der Wirkung von deren Stärke und Zusammensetzung aufzusuchen (einfach zusammengesetzte Basen wären hier besonders geeignet). Die bisherigen Resultate erlauben in dieser Richtung keine Schlüsse, denn die untersuchten Basen sind ungefähr gleichstark, und anderseits ist von vielen die Konstitution noch nicht bekannt. Die Frage, ob die katalytische Wirkung nur auf Stickstoffbasen beschränkt ist, oder ob auch z. B. die Sauerstoffbasen (z. B. Dimethylpyron) wirksam sind, verdient Beachtung.

Die studierten stereochemischen Verhältnisse lassen sich nach verschiedenen Richtungen weiter untersuchen. Es ist von grossem Interesse, ob das gleiche Verhalten der konfigurativ sich entsprechenden Kampfo- und Bromkampfocarbonsäuren gegenüber den Basen auch bei andern Derivaten sich wird finden lassen. Die Ausdehnung der Ver-

suche auf eine grössere Anzahl von Alkaloiden und auf optisch aktive, einfach zusammengesetzte Basen wird vielleicht einfache Beziehungen zwischen ihrem Verhalten und ihrer Konfiguration ergeben[1]).

Durch das Auffinden stereochemisch spezifischer Katalysatoren ist die Möglichkeit gegeben, durch „fraktionierte Katalyse“ optisch inaktive Gemische in die Komponenten zu spalten. In unserm Falle hatte die Durchführung keinen praktischen Zweck, denn die Antipoden sind bereits rein erhältlich. In andern Fällen kann aber dieser neuen Methode (deren Spezialfall die Spaltung durch Fermente bildet) auch praktische Bedeutung zukommen.

Die ebenfalls kurz behandelte Frage der Existenz der Racemate in Lösung wird sich im Falle der Kampfocarbonsäure mit Hilfe der kinetischen Methode in verschiedenen Lösungsmitteln weiter verfolgen lassen.

Die Untersuchung der hier erwähnten Fragen ist in Prof. Bredigs Laboratorium teils im Gange, teils geplant.

E. Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, dass in nicht dissociierenden Medien organische Basen die CO_2-Abspaltung aus Kampfo- und Bromkampfocarbonsäuren beschleunigen.

2. Diese Wirkung wurde darauf zurückgeführt, dass sich die Carboxylsalze dieser Säure schneller zersetzen als die freien Säuren; das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Zersetzung der Salze zu der der Säuren bei gleicher Konzentration (in Äquivalenten) betrug bei der Kampfocarbonsäure 7—14 für verschiedene Basen, bei der Bromkampfocarbonsäure ist es sogar von der Grössenordnung 10^3.

3. Da die Base nach der Reaktion unverändert bleibt, ist diese ihre Wirkung eine katalytische.

4. Die katalytische Wirkung einer optisch aktiven Base auf die beiden Antipoden der Säuren ist verschieden stark: diese beobachteten Unterschiede zwischen den Zersetzungsgeschwindigkeiten der Antipoden betrugen bis zu 50 %.

5. Dadurch ist für die Katalysatoren das bis jetzt vergeblich gesuchte Analogon zu der spezifischen Wirkung der Fermente auf Antipoden optisch aktiver Stoffe gefunden. Die

[1]) Von einer in dieser Richtung vergleichenden Untersuchung der Racemisierung der Mandelsäure und anderer Säuren mit optisch aktiven Basen (vgl. S. 67) sind wohl auch interessante Resultate zu erwarten.

Analogie erstreckt sich auch auf die Tatsache, dass von Antipoden verwandter Substrate die konfigurativ sich entsprechenden demselben Katalysator gegenüber sich vergleichbar verhalten, und dass es sowohl Katalysatoren gibt, die das *d*-Substrat, als solche, die das *l*-Substrat schneller zersetzen.

6. Aus optisch inaktiver Kampfocarbonsäure wurden durch rechtzeitig unterbrochene Katalyse sowohl optisch aktive Säure als auch optisch aktiver Kampfer erhalten.

7. Es wurde die Theorie der optischen Aktivierung optisch-inaktiver Stoffe durch kinetische Methoden diskutiert, wodurch die bisherigen Resultate zusammenhängende Darstellung erfahren haben und noch vorhandene Lücken zutage traten.

8. Eine Übersicht der Untersuchungen über die stereochemische Spezifizität der Fermente ergab, dass die Unterschiede im Verhalten der optischen Isomeren nur quantitativer, d. h. gradueller Natur sind, und dass es deshalb unzulässig ist, die Fähigkeit, sich mit dem Ferment zu vereinigen, ausschliesslich nur dem einen Antipoden zuzuschreiben.

9. Auf Grund einer allgemeinen Betrachtung umkehrbarer Prozesse mit optisch aktiven Katalysatoren wurde versucht, eine Erklärung sowohl der bei der synthetischen Wirkung der Fermente in der Zuckergruppe auftretenden Eigentümlichkeiten, wie auch der asymmetrischen Emulsinwirkung bei der Cyanhydrinsynthese zu geben.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Bredig, sage ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die vielseitige Unterstützung meinen wärmsten Dank.

Heidelberg, Chem. Universitätslaboratorium, Okt. 1909.

Über die Geschwindigkeiten gewisser Reaktionen zwischen Metallen und gelösten Halogenen.

Von

R. G. van Name und Graham Edgar[1].

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 1. 10.)

Bei einer Reaktion zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Stoff, bleibt nach der sogenannten Diffusionstheorie der Reaktionsgeschwindigkeit eine an dem festen Stoff haftende dünne Flüssigkeitsschicht vom Rühren unbeeinflusst, und die Reaktion wird durch die Beförderung der gelösten Stoffe durch diese Schicht hindurch mittels der Diffusion aufrecht erhalten. Wenn die Diffusion im Vergleich zu den andern Vorgängen der Reaktion genügend langsam verläuft, so wird die Geschwindigkeit des ganzen Vorgangs auschliesslich durch die Diffusion bestimmt werden.

Diese Theorie wurde 1897 von A. A. Noyes und W. R. Witney[2]) für den besondern Fall der Auflösung eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit vorgeschlagen, aber Nernst und E. Brunner[3]) haben zuerst auf ihre allgemeine Anwendbarkeit auf die verschiedenen Arten heterogener Reaktionen hingewiesen. Sie wurde von Brunner für die Fälle der einfachen Auflösung, der Neutralisation, der Wirkung von Säuren auf Metalle und für verschiedene elektrolytische Vorgänge geprüft, und verschiedene andere Forscher haben seitdem angenommen, dass sie im Falle einer Anzahl anderer Arten von Reaktionen[4]), selbst einschliesslich der Gas- und Enzymreaktionen, die beste Erklärung der Tatsachen liefert.

Anderseits ist die Gültigkeit des Diffusionsprinzips im Falle von Reaktionen zwischen Metallen und Säuren von Ericson-Aurén und

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 und 56 (1904).

[4]) Senter, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 696 (1905); Teletew, Dissertation, Heidelberg (1906); Jablczynski, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 748 (1908); Spear, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 195 (1908); Bodenstein und Fink, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 1 (1907); Schleuderberg, Journ. Phys. Chem. **12**, 583 (1908).

Palmaer[1]) bestritten worden, und R. Marc[2]) hat gezeigt, dass die Kristallisation übersättigter Lösungen gewisser Salze einer andern mathematischen Beziehung zu gehorchen scheint. Neuerdings ist die Theorie von M. Wildermann[3]) heftig angegriffen worden, der die Ansicht vertritt, dass die Hypothese einer Diffusionsschicht unwahrscheinlich und unnötig ist, und der zeigt, dass dieselbe Geschwindigkeit ohne sie abgeleitet werden kann. Überdies hat Wildermann gefunden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von Gips nicht konstant ist, wie es die Theorie fordern sollte, sondern mit dessen physikalischer Beschaffenheit weitgehend variiert und an verschiedenen Flächen desselben Kristalles verschiedene Werte hat.

Die zu beschreibenden Versuche betreffen die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen gelöstem Jod und den Metallen Quecksilber, Kupfer, Silber, Kadmium und Zink und auch derjenigen zwischen Brom und Quecksilber und zwischen Kupribromid und Quecksilber. Die Arbeit ist von dem Gesichtspunkt aus unternommen worden, die Anwendbarkeit der Diffusionstheorie zu prüfen, und die Ergebnisse haben sich in allen wesentlichen Einzelheiten als damit im Einklang stehend erwiesen. Über ein ähnliches Gebiet erstreckte sich die Arbeit von A. Schükarew[4]) im Jahre 1891, über die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Metallen und Haloiden, aber der Mangel einer wirksamen und konstanten Rührvorrichtung gestaltet Schükarews Resultate unsicher. Soweit den Verfassern bekannt ist, stellen einige Versuche von Brunner[5]) über die Geschwindigkeit der Auflösung von reinem elektrolytischen Zink in Jod die einzige wirkliche Prüfung der Gültigkeit des Diffusionsprinzips für Reaktionen zwischen einem Halogen und einem Metall, von der bisher ein Bericht veröffentlicht worden ist, dar. Brunner gibt seine Resultate nicht im Einzelnen, er fand aber die Theorie bestätigt, insbesondere durch die Tatsache, dass die Geschwindigkeitskonstante mit derjenigen für die elektrolytische Reduktion von Jod übereinstimmte.

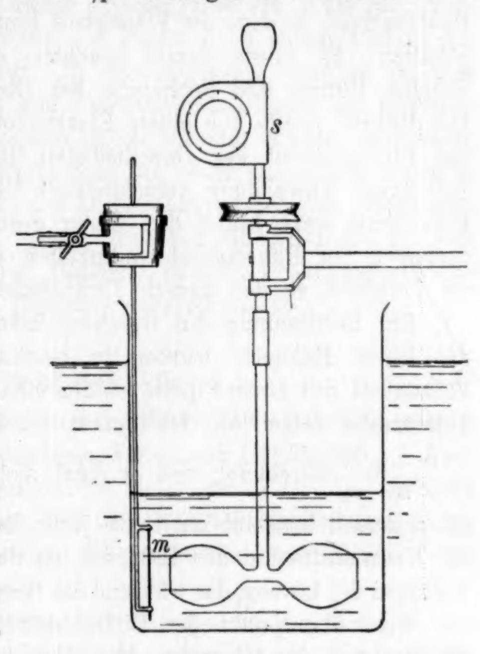
Apparat und Methode.

Zu unsern sämtlichen Versuchen wurde der in der Figur abgebildete Apparat verwendet. Die Flüssigkeit, eine wässerige Lösung von Jod oder Brom mit einem grossen Überschuss des entsprechenden

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 689 (1906).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 445 (1909).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 76 (1891).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 99 (1905).

MoU

Kaliumhaloidsalzes, befand sich in einem gewöhnlichen Becherglas von ungefähr 11·5 cm Durchmesser und $1^1/_4$ l Fassungsraum. Dasselbe war in einem ungefähr 50 Liter Wasser enthaltenden Thermostaten angebracht. Die meisten Versuche wurden bis $25^0 \pm 0{\cdot}1^0$ angestellt, einer aber bei 35°. In dem Reaktionsgefäss war ein zweischaufliger Glasrührer von der abgebildeten Gestalt, dessen Schaufeln gegen die Vertikalachse ungefähr 45° geneigt waren. Letztere war an einem Messingstiel befestigt, der in einem über dem Becherglas festgehaltenen Lager lief und in einem horizontalen Triebrad endigte. Ein Geschwindigkeitsanzeiger, der mit einer, nach jeder hundertsten Umdrehung ertönenden Glocke versehen war, war über dem Triebrad angebracht und wurde dauernd an seinem Ort gehalten.



m Metallscheibe.
s Geschwindigkeitsanzeiger.

Die verschiedenen Metalle wurden zu den Versuchen in Gestalt kreisförmiger Scheiben von 40 mm Durchmesser und gewöhnlich 0·6 mm Dicke verwendet. Bei den Versuchen mit Quecksilber bestand die Scheibe aus reinem, stark amalgamiertem Golde. Als Halter für die Scheiben diente ein dünner Glasstab, der an seinem untern Ende drei rechtwinklig gegen den Stil gebogene Äste trug, die mit einem leicht schmelzbaren Glase betupft waren und die Scheibe an drei Punkten ihres Umfanges fassten. Durch Erweichen von einer oder mehrern dieser Spitzen in der Flamme, wurde die Scheibe so eingesetzt, dass sie mit einem Minimum von Berührung zwischen Glas und Metall festgehalten wurde. Der Glasstiel war in einem Kork angebracht, der in einen Messinghalter von der Gestalt eines vertikal geschlitzten Ringes passte. Letzterer wurde durch ein feststehendes Stativ so über dem Becherglas gehalten, dass die Scheibe mit ihrem Glashalter aus dem Apparat rasch entfernt oder genau an dieselbe Stelle zurückgebracht werden konnte. Wenn die Scheibe an ihrem Platz war, wurde sie,

wie es die Figur zeigt, mit ihrer Ebene in vertikaler Lage gegenüber den Schaufeln des Rührers und 5—7 mm entfernt von der Wand des Becherglases, so dass die Flüssigkeit hinter ihr frei zirkulieren konnte, gehalten. Es wurde darauf geachtet, dass die relative Stellung von Scheibe, Rührer und Becherglas bei allen Versuchen die gleiche war. Der Rührer wurde von einem Elektromotor von $^1/_8$ P.S. getrieben, und das Einregulieren der verschiedenen Geschwindigkeiten geschah zum Teil durch Anwendung verschiedener Übertragungen, zum Teil durch Einstellung eines hinter den Motor geschalteten Rheostaten. Die Änderungen der Rührergeschwindigkeiten waren gering und meistenteils im Vergleich zu den andern Versuchsfehlern zu vernachlässigen.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme des freien Halogens wurden in bestimmten Zeiträumen Proben der Flüssigkeit mit einer Pipette entnommen und titriert. Aus jeden zwei aufeinander folgenden Titrationen wurde der Wert des Ausdrucks $\frac{v}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2}$ berechnet, und er ergab sich, wie dies die Theorie fordert, als praktisch konstant innerhalb jeder Reihe. Hier bedeuten c_1 und c_2 die Konzentrationen des Halogens zu den Zeiten t_1 und t_2 und v das Volumen der Lösung, das während des fraglichen Intervalls konstant bleibt.

Vom Standpunkt der Diffusionstheorie aus ist der Mechanismus der Reaktion der folgende. Das Gewicht von Brom oder Jod, welches im Zeitintervall dt die Oberfläche des Metalls erreicht und mit ihm reagiert, ist die Menge, welche in dieser Zeit durch die anhaftende Flüssigkeitsschicht diffundieren kann, d. h. es ist nach dem Fickschen Gesetz, dem Konzentrationsabfall innerhalb jener Schicht proportional. Infolge des schnellen Verlaufs der chemischen Reaktion ist die Konzentration des Halogens an der Oberfläche des Metalls immer praktisch gleich Null. An der äussern Oberfläche der Schicht ist sie gleich c, der Konzentration der Hauptmasse der Lösung. Daher ist der Konzentrationsabfall gleich c, und wenn m das Gesamtgewicht des in der Lösung verfügbaren Halogens ist, so ist:

$$-\frac{dm}{dt} = -\frac{d(cv)}{dt} = Kc,$$

wo K die Geschwindigkeitskonstante bedeutet. Für konstantes Volumen integriert gibt das:

$$K = \frac{v}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

den oben erwähnten Ausdruck.

Es ist nur dann zulässig anzunehmen, dass K proportional der Berührungsfläche ist, und auf dieser Grundlage seinen Wert pro Oberflächeneinheit zu berechnen, wenn die Reaktion an jedem Punkte der Oberfläche gleichförmig verläuft. In den folgenden Tabellen ist dies nicht getan worden, da unter den Versuchsbedingungen die Rührung nicht auf beiden Seiten der Scheibe gleich wirksam gewesen sein kann.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die obige Gleichung, obgleich sie eine notwendige Konsequenz der Diffusionshypothese ist, keineswegs von ihr abhängt, denn sie ist weiter nichts als ein Ausdruck der von vornherein sehr wahrscheinlichen Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Halogens proportional ist.

Versuche mit Jod.

Die Jodlösungen waren anfänglich ungefähr 0·03 bis 0·045-äquivalentnormal und enthielten in verschiedenen Fällen von 100 bis 800 g KJ pro Liter (waren also 0·6 bis 4·8-norm. in bezug auf KJ). Die grössern Jodkaliumkonzentrationen waren bei den Metallen Kupfer und Silber erforderlich, um die Bildung eines Überzuges von unlöslichem Jodid zu verhindern.

Das Verfahren bei den Versuchen mit Quecksilber und Jod war das folgende: Die Goldscheibe wurde in reines Quecksilber versenkt, ein bekanntes Volumen (500 bis 520 ccm) der Lösung in das Becherglas gebracht und der Rührer auf die gewünschte Geschwindigkeit einreguliert, worauf zwecks späterer Titration eine Probe von 20 ccm mit einer Pipette entnommen und in ein Glasstöpselkölbchen gebracht wurde. Die Scheibe wurde dann aus dem Quecksilber gehoben, der Überschuss des letztern abgeschüttelt und die Scheibe dann zu einer bestimmten Zeit in die Flüssigkeit eingesetzt. Genau nach Verlauf des gewählten Zeitraumes wurde die Scheibe aus der Lösung entfernt, mit Wasser abgespült und wieder in das Quecksilber eingetaucht, und eine weitere Probe der Flüssigkeit wurde, wie vorher, zur Titration entnommen. Dieser Kreis von Operationen wurde so häufig, wie gewünscht, wiederholt, oder bis das Volumen auf 380 ccm vermindert worden war, was als sichere Grenze angesehen wurde. Unter diesen Bedingungen geht das Quecksilber als komplexes HgJ_4''-Ion in Lösung, und es scheint kein Merkurosalz gebildet zu werden. Die Proben wurden sorgfältig mit $^1/_{20}$-norm. Natriumthiosulfat, unter Verwendung von Stärke als Indikator, titriert. Die benutzte Bürette war von der Berliner Reichsanstalt geprüft worden.

Tabelle 1.

Auflösungsgeschwindigkeit von Quecksilber in Jod bei 25°.

c	Δt	v	K
1. 100 g. *KJ* pro Liter. r = 170.			
0·0381		500	
0·0356	5	480	6·51
0·0328	6	460	6·30
0·0304	5·3	440	6·36
0·0279	5·7	420	6·25
0·0257	5	400	6·55
0·0236	5	380	6·59
		Mittel	6·43
2. 100 g. *KJ* pro Liter. r = 240.			
0·0378		500	
0·0315	10	480	8·71
0·0260	10	460	8·83
0·0213	10	440	8·82
0·0172	10	420	8·79
0·0138	10	400	8·87
0·0109	10	380	8·84
		Mittel	8·81
3. 200 g. *KJ* pro Liter. r = 170.			
0·0343		510	
0·0319	5	490	(6·92)
0·0274	10	470	7·13
0·0233	10	450	7·23
0·0197	10	430	7·26
0·0165	10	410	7·20
		Mittel	7·21
4. 200 g. *KJ* pro Liter. r = 210.			
0·0283		510	
0·0238	10	490	8·49
0·0198	10	470	8·64
0·0163	10	450	8·65
0·0134	10	430	8·49
0·0116	7	410	8·45
		Mittel	8·54
5. 200 g. *KJ* pro Liter. r = 240.			
0·0372		500	
0·0305	10	480	9·55
0·0248	10	460	9·51
0·0199	10	440	9·73
0·0158	10	420	9·63
0·0125	10	400	9·50
0·00973	10	380	9·38
		Mittel	9·55
6. 200 g. *KJ* pro Liter. r = 300.			
0·0346		520	
0·0276	10	500	11·33
0·0211	10	480	(12·92)
0·0165	10	460	11·34
0·0127	10	440	11·31
0·00984	10	420	10·82
0·00751	10	400	10·82
		Mittel	11·12
7. 400 g. *KJ* pro Liter. r = 170.			
0·0332		500	
0·0282	10	480	7·92
0·0236	10	460	8·10
0·0197	10	440	8·02
0·0162	10	420	8·25
0·0132	10	400	8·14
0·01057	10	380	8·39
		Mittel	8·14
8. 400 g. *KJ* pro Liter. r = 240.			
0·0439		500	
0·0350	10	480	10·78
0·0279	10	460	10·43
0·0219	10	440	10·61
0·0171	11	420	10·52
0·0131	10	400	10·48
0·0100	10	380	10·30
0·00672	14	360	10·23
		Mittel	10·48

In Tabelle 1 sind die Resultate der Versuche mit Quecksilber und Jod wiedergegeben. Die vier Kolonnen enthalten der Reihe nach: 1. die Konzentration c des Jodes in Grammatomen pro Liter[1]), 2. das Zeitintervall Δt (dasselbe wie $t_2 - t_1$) in Minuten, 3. das Volumen v in ccm, 4. die Geschwindigkeitskonstante K, berechnet nach der oben erwähnten Gleichung. Die Rührgeschwindigkeit in Umdrehungen pro

[1]) Die Halogenkonzentrationen sind überall in dieser Abhandlung in diesen Einheiten ausgedrückt.

Minute, ist mit r bezeichnet. In dieser und in den folgenden Tabellen sind die durch Klammern angedeuteten abnormen Werte der Konstante bei der Berechnung der Mittelwerte ausgeschlossen worden. Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass die in dieser Abhandlung mitgeteilten Versuche sämtliche Experimente umfassen, die angestellt wurden, mit Ausnahme der Vorversuche und solcher Messungen, die durch bekannte Fehler beeinträchtigt worden waren.

Vergleicht man die Versuche mit gleichen Rührgeschwindigkeiten, so ist klar, dass die Reaktionsgeschwindigkeit um so grösser ist, je höher die Konzentration des Jodkaliums. Diese Wirkung des Jodids wird bei den Versuchen mit andern Metallen gleich deutlich hervortreten und wird später erörtert werden. Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit beschleunigt auch, wie zu erwarten war, die Reaktion, und zwar ist der Wert der Konstante hier der $^4/_5$-ten Potenz von r angenähert proportional.

Um den Temperaturkoeffizienten der Reaktion festzustellen, wurde ein einziger Versuch bei 35° mit folgendem Resultat ausgeführt:

Versuch 9.

Quecksilber und Jod bei 35°.

100 g KJ pro Liter. $r = 240$.

K = (10·75), 11·68 11·35 11·50 11·53 11·59 Mittel 11·53.

Das Verhältnis dieser Konstante zu derjenigen des Versuches 2 ergibt 1·3 als Temperaturkoeffizienten für 10°. Dieser steht deutlich im Widerspruch mit dem gewöhnlichen Wert von $\frac{K_{t+10^0}}{K_t}$ für Reaktionen in homogenen Systemen, der im Durchschnitt ungefähr doppelt so gross ist. Bei den Versuchen mit andern Metallen als Quecksilber unterschied sich die benutzte Methode von der eben beschriebenen nur dadurch, dass die Metallscheibe nach dem Einsetzen in die Lösung bis zum Schluss des Versuches in ihrer Lage verblieb und den Rechnungen die Zeiträume zwischen den aufeinander folgenden Füllungen der Pipette zugrunde gelegt wurden. Da das Füllen weniger als 5 Sekunden in Anspruch nahm, liess sich die Zeit leicht mit ausreichender Genauigkeit definieren.

Tabelle 2 enthält die Resultate mit Kupfer. Die Scheiben wurden aus einem käuflichen Kupferblech von guter Qualität geschnitten. Sie hatten den gleichen Durchmesser (40 mm) wie die Goldquecksilberscheibe, waren aber am Anfang des Versuches etwas dünner als diese und wurden während des Experimentes natürlich noch dünner. Indessen war die Oberflächenverminderung aus dieser Ursache kaum merklich.

Aus Messungen, die vor und nach dem Versuch gemacht wurden, wurde die durchschnittliche Dicke bestimmt und die notwendige kleine Korrektion berechnet, und diese wurde dann an dem Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante angebracht. Dort wo „korrigierte“ Werte der Konstante in dieser und in den folgenden Tabellen angegeben sind, sind die Korrektionen durch geringe Abweichungen dieser Art von den normalen Dimensionen notwendig gemacht worden. In den Fällen, in denen keine Korrektion erwähnt ist, war die Scheibe normal in bezug auf Durchmesser und Dicke.

Tabelle 2.

Kupfer und Jod bei 25°

c	t	v	K
1. 400 g.	*KJ* pro	Liter.	$r = 170$.
0·0347		500	
0·0295	10	480	7·71
0·0248	10	460	8·01
0·0207	10	440	7·95
0·0172	10	420	7·81
0·0141	10	400	8·00
		Mittel	7·90
		Korr.	7·95
2. 400 g.	*KJ* pro	Liter.	$r = 240$.
0·0277		620	
0·0239	10	600	(8·78)
0·0202	10	580	9·86
0·0169	10	560	9·78
0·01415	10	540	9·69
0·01181	10	520	9·38
0·00976	10	500	9·53
0·00796	10	480	9·77
		Mittel	9·67
		Korr.[1]	9·98
3. 800 g.	*KJ* pro	Liter.	$r = 240$.
0·0373		500	
0·0304	10	480	(9·91)
0·0243	10	460	10·20
0·0192	10	440	10·31
0·0151	10	420	10·15
0·01167	10	400	10·30
0·00894	10	380	10·10
		Mittel	10·21
		Korr.	10·27

Tabelle 3.

Silber und Jod bei 25°.

c	t	v	K
1. 400 g.	*KJ* pro	Liter.	$r = 180$.
0·0405		500	
0·0340	10	480	8·35
0·0283	10	460	8·49
0·0235	10	440	8·14
0·0193	10	420	8·17
0·0159	10	400	7·88
0·01285	10	380	8·05
		Mittel	8·18
		Korr.	8·23
2. 400 g.	*KJ* pro	Liter.	$r = 240$.
0·0443		500	
0·0358	10	480	10·17
0·0287	10	460	10·13
0·0230	10	440	9·79
0·0183	10	420	9·65
0·0143	10	400	9·69
0·0111	10	380	9·80
		Mittel	9·87
		Korr.	9·93

Bei den Versuchen mit Kupfer erwies sich eine verhältnismässig hohe Konzentration von Jodkalium als nötig. Ein Versuch mit einer

[1] Die Scheibe hatte im Vergleich zur Normalscheibe sowohl einen kleinern Durchmesser als auch eine kleinere Dicke.

Konzentration von 200 g des Jodids pro Liter missglückte infolge der Bildung einer Schicht von unlöslichem Cuprojodid auf der Scheibe, wodurch ein rascher Abfall des Wertes der Konstante bewirkt wurde. Selbst bei Verwendung von 400 g Jodkalium auf den Liter waren am Schluss des Versuches Spuren eines solchen Überzuges zu bemerken, obgleich, wie die Tabelle zeigt, ziemlich gute Konstanten erhalten wurden. Mit 800 g pro Liter wurde keine sichtbare Haut gebildet, und das Metall schien vollkommen blank zu bleiben.

Bei Silber machte sich dieselbe Schwierigkeit geltend. Eine Konzentration von 200 g Jodkalium pro Liter war nicht und eine solche von 400 g kaum ausreichend, um eine ausgesprochene Behinderung der Reaktion durch einen Silberjodidüberzug auf dem Metall hintanzuhalten. Die Scheiben wurden aus sehr reinem Silberblech geschnitten und hatten eine etwas geringere als die normale Dicke, so dass, wie beim Kupfer, eine Korrektion an den Werten für die Geschwindigkeitskonstante angebracht werden musste. Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben.

Zu den in Tabelle 4 mitgeteilten Versuchen mit Kadmium, wurde das Kahlbaumsche metallische Kadmium verwendet. Dieses wurde zu dicken Scheiben gegossen, welche entweder zur geeigneten Dicke

Tabelle 4.

Kadmium und Jod bei 25°.

c	Δt	v	K
1. 100 g	KJ pro	Liter	$r = 170$
0·0364		500	
0·0340	5	480	6·36
0·0318	5	460	6·28
0·0297	5	440	(5·95)
0·0276	5	420	6·28
0·0255	5	400	6·27
0·0235	5	380	6·28
		Mittel	6.29
		Korr.	6·36

c	Δt	v	K
2. 100 g	KJ pro	Liter	$r = 240$
0·0329		500	
0·0301	5	480	8·57
0·0274	5	460	8·55
0·0249	5	440	8·60
0·0224	5	420	8·81
0·0195	6	400	9·03
0·0170	6	380	8·77
		Mittel	8·69

c	Δt	v	K
3. 200 g	KJ pro	Liter	$r = 240$
0·0387		500	
0·0350	5	480	9·52
0·0316	5	460	9·56
0·0283	5	440	9·41
0·0253	5	420	9·52
0·0224	5	400	9·60
0·0197	5	380	9·74
		Mittel	9·56

ausgerollt oder mit Schmirgel abgeschliffen wurden. Versuch 1 wurde mit einer Scheibe aus ausgerolltem Metall, Versuch 2 und 3 mit gegossenen und abgeschmirgelten Scheiben angestellt. Die kristallinischere Natur der letztern offenbarte sich nach der Einwirkung des Jods. In der Tat zeigten diese beiden Scheiben ein stärkeres Rauhwerden der Oberfläche während des Versuches, als alle andern untersuchten Metalle. Selbst hier war aber das Rauhwerden verhältnismässig geringfügig und scheint den Wert der Konstante nur wenig in Mitleidenschaft gezogen zu haben, obgleich Versuch 2 einen Anstieg der Konstante aufweist, der dieser Ursache zuzuschreiben sein mag.

Um die Konstanten mit den für Quecksilber erhaltenen vergleichbar zu machen, wurde bei den Versuchen mit Kadmium und mit Zink eine Konzentration des Jodkaliums von entweder 100 oder 200 g pro Liter gewählt, ein viel höherer Betrag, als er sonst, in Anbetracht der grossen Löslichkeit der Jodide dieser beiden Metalle, erforderlich gewesen wäre.

Die zu den Versuchen von Tabelle 5 benutzten Zinkscheiben wurden aus einem von Kahlbaum bezogenen, äusserst reinen Präparat des Metalles durch Giessen und Zurechtschleifen erhalten. Ebenso ausgeführte Versuche, wie diejenigen mit Kadmium und den andern

Tabelle 5.

Zink und Jod bei 25°.

1. 100 g KJ pro Liter $r = 182$
$H_2SO_4 = {}^1/_{100}$-norm.

c	Δt	v	K
0·0339		500	
0·0316	5	480	6·82
0·0292	5	460	7·32
0·0270	5	440	6·78
0·0249	5	420	6·99
0·0228	5	400	6·99
0·0207	5	380	7·27
		Mittel	7·03

2. 100 g KJ pro Liter $r = 240$
$H_2SO_4 = {}^1/_{100}$-norm.

c	Δt	v	K
0·0371		500	
0·0339	5	480	8·59
0·0309	5	460	8·53
0·0280	5	440	8·64
0·0253	5	420	8·50
0·0227	5	400	8·80
0·0202	5	380	8·77
		Mittel	8·64

3. 200 g KJ pro Liter $r = 240$
$H_2SO_4 = {}^1/_{100}$-norm.

c	Δt	v	K
0·0390		500	
0·0353	5	480	9·58
0·0318	5	460	9·71
0·0285	5	440	9·43
0·0254	5	420	9·72
0·0225	5	400	9·77
0·0198	5	380	9·60
		Mittel	9·64

4. 200 g KJ pro Liter $r = 240$
20 g ZnJ_2 pro Liter
$H_2SO_4 = {}^1/_{100}$-norm.

c	Δt	v	K
0·0402		500	
0·0364	5	480	9·49
0·0329	5	460	9·40
0·0296	5	440	9·27
0·0264	5	420	9·52
0·0235	5	400	9·55
0·0207	5	380	9·49
		Mittel	9·45

Metallen gaben niedrige und rasch abnehmende Werte der Konstanten. Bei der Prüfung der Scheibe am Ende eines solchen Versuches konnte an der Oberfläche eine weissliche, halb durchsichtige Haut beobachtet werden, welche sich aus, offenbar durch Hydrolyse des Zinkjodids gebildetem, Zinkhydroxyd bestehend erwies. Um dieser Schwierigkeit abzuhelfen, wurden die Jodlösungen $^1/_{100}$-norm. in bezug auf Schwefelsäure gemacht, nachdem durch den Versuch bewiesen worden war, dass Schwefelsäure von dieser Konzentration keine merkliche Wirkung auf das sehr reine Zink der Scheiben ausübte. Diese Massregel erwies sich als zweckmässig und führte sofort zu normalen Werten der Konstanten.

Nach Schükarew[1]) wird die Reaktion zwischen Zink und Jod durch die Gegenwart von Zinkjodid verzögert, aber es werden keine Zahlen zur Stütze dieser Behauptung angegeben. Da die Reaktion nicht reversibel ist, wäre eine solche Wirkung kaum zu erwarten. Um diesen Punkt zu prüfen, wurden 10 g Zinkjodid, erhalten durch direkte Wechselwirkung der Elemente, der Lösung in Versuch 4 zu Anfang hinzugefügt. In allen andern Beziehungen wurde dieser Versuch ganz ebenso ausgeführt, wie Versuch 3, unter Verwendung derselben Zinkscheibe, nachdem dieselbe frisch poliert worden war. Leider wurde die Scheibe, infolge eines Versehens, für Versuch 4 nicht nochmals gemessen, so dass die Korrektion für die verminderte Dicke nur noch geschätzt werden kann. Bringt man eine Korrektion von 0·04 bis 0·08 in Rechnung, so stimmen die Konstanten der Versuche 3 und 4 innerhalb der möglichen Versuchsfehler überein, so dass sie nicht als Bestätigung der Schükarewschen Beobachtung gelten können. Wegen Zeitmangels wurde dieser Punkt nicht weiter untersucht.

Brom und Quecksilber.

In Bromkaliumlösung von genügender Konzentration aufgelöstes Brom reagiert mit Quecksilber in sehr ähnlicher Weise wie Jod. Eine solche Lösung hat aber einen beträchtlichen Bromdampfdruck, und will man die Geschwindigkeit der Reaktion mit einem Metall messen, so muss daher entweder die Verdampfung des Broms verhindert, oder es muss eine Korrektion angebracht werden. Wir haben die letztere Methode verwendet.

Wenn die Reaktion mit dem Metall so wie beim Jod geleitet und berechnet wird, unter Vernachlässigung der Verdampfung des Broms, so wird dennoch eine ziemlich gute Konstante erhalten. Der Grund hierfür ist klar zutage liegend. Der Dampfdruck des Broms ist seiner

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 81 (1891).

Konzentration in der Lösung angenähert proportional, so dass die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme (für konstantes Volumen und konstante freie Oberfläche) der Konzentration proportional sein muss und einem mathematischen Ausdruck von derselben Gestalt, wie derjenige, der für die Reaktion mit einem Metalle gilt, folgen wird. Um die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten zu korrigieren, ist es daher notwendig, von ihnen die Geschwindigkeitskonstanten für die Verdampfung des Broms, wie sie durch besondere blinde Versuche unter gleichen Bedingungen ermittelt worden sind, abzuziehen.

In der Praxis wächst die Geschwindigkeit der Verdampfung des Broms, wegen der durch den rotierenden Rührer bewirkten zunehmenden Konkavität der Oberfläche der Lösung, wenn das Volumen abnimmt. Die in Tabelle 6 mitgeteilten blinden Versuche wurden daher bei konstantem Volumen ausgeführt, was dadurch erreicht wurde, dass man der Flüssigkeit unmittelbar nach der Entnahme jeder Probe zur Analyse

Tabelle 6.

Verdampfung von Brom.

Temperatur 25°. 400 g *KBr* pro Liter. $r = 240$.

	C	C'	Δt Min.	v ccm	K''
1.	0·02882	0·02767	15	500	4·49
	0·02418	0·02322	15	500	4·52
	0·02027	0·01946	15	500	4·37
	0·01707	0·01639	15	500	4·44
	0·01434	0·01377	15	500	4·09
	0·01218			500	
				Mittel	4·38
2.	0·03262	0·03117	15	450	4·66
	0·02669	0·02550	15	450	4·83
	0·02171	0·02074	15	450	4·82
	0·01766	0·01688	15	450	(5·47)
	0·01406	0·01344	15	450	4·81
	0·01145	0·01094	15	450	4·75
	0·009335			450	
				Mittel	4·77
3.	0·03526	0·03350	15	400	5·12
	0·02764	0·02626	15	400	5·14
	0·02165	0·02057	15	400	5·27
	0·01687	0·01603	15	400	4·91
	0·01333	0·01266	15	400	4·88
	0·01054			400	
				Mittel	5·06

eine ganz gleiche Menge frischer Bromkaliumlösung zufügte. Die sich so ergebenden Bromkonzentrationen waren leicht berechenbar und sind in der Tabelle in der C' überschriebenen Kolonne angeführt, während die durch die Titrationen direkt angegebenen Konzentrationen sich unter C finden. Man sieht, dass jedes C' die Konzentration des Broms zu Anfang eines Zeitintervalls Δt bedeutet, während die Konzentration am Ende des gleichen Intervalls derjenige Wert von C ist, der sich in der Tabelle in der nächst niedrigen Horizontallinie findet, wie dies die Diagonalen andeuten; daher nimmt die Gleichung, nach der die Konstante K'' zu berechnen ist, hier die Gestalt $K'' = \frac{V}{\Delta t} \ln \frac{C_1'}{C_2}$ an. Zur Ausführung der Analysen wurde sowohl hier wie in den spätern Versuchen mit Quecksilber jede Probe aus der Pipette in überschüssige Jodkaliumlösung fliessen gelassen, und das Jod in der üblichen Weise titriert.

Aus den Mittelwerten von K'' in den drei Versuchen der Tabelle 6 wurden die folgenden Werte durch graphische Interpolation erhalten:

Tabelle 7.

v	K''	$\log \frac{C_1'}{C_2}$ für $\Delta t = 1$
480	4·55	
460	4·70	0·0044
440	4·84	0·0048
420	4·96	0·0051
400	5·06	0·0055
380	5·15	0·0059

In den Versuchen mit Quecksilber und Brom wurde dieselbe Methode wie bei denjenigen mit Jod befolgt, aber unter Beachtung gewisser Einzelheiten, die früher nicht von Belang gewesen waren. Die Pipette wurde jedesmal unmittelbar nach der Entfernung der Scheibe aus der Lösung gefüllt, und die Zeit, während welcher die Scheibe ausserhalb der Flüssigkeit verblieb, wurde in jedem Fall auf genau eine Minute beschränkt. Die Konzentrationsänderungen infolge des Bromverlusts während eines jeden solchen Intervalles wurden mit Hilfe der obigen Werte von $\log \frac{C_1'}{C_2}$ berechnet.

Tabelle 8 enthält die Ergebnisse zweier Parallelversuche über die Geschwindigkeit der Auflösung von Quecksilber in Brom, wobei die erforderlichen Korrektionen angebracht sind. Unter c finden sich die durch direkte Analyse bestimmten Bromkonzentrationen, unter c' die

(berechneten) Konzentrationen im Augenblick des Einsetzens der Scheibe. Die Diagonalen deuten hier wieder, wie in Tabelle 6, die Werte von c' und c an, die bzw. dem Anfang und dem Ende der gleichen Reaktionsperiode Δt entsprechen. K' ist die kombinierte Geschwindigkeitskonstante für die Auflösung von Quecksilber und die Verdampfung von Brom. K ist die Geschwindigkeitskonstante für die Auflösung von Quecksilber allein, erhalten, indem von K' der entsprechende Wert von K'', wie er sich in Tabelle 7 findet, abgezogen wurde.

Tabelle 8.

Quecksilber und Brom.

Temperatur 25°. 400 g *KBr* pro Liter. $r = 240$.

	c	c'	Δt Min.	v ccm	K'	K
1.	0·03133	0·03133		500		
	0·02658	0·02630	5	480	(15·77)	(11·22)
	0·02188	0·02162	5	460	16·93	12·23
	0·01780	0·01759	5	440	17·10	12·26
	0·01434	0·01416	5	420	17·14	12·18
	0·01142	0·01126	5	400	17·19	12·11
	0·00900		5	380	17·03	11·88
					Mittel	12·13
2.	0·02919	0·02919		500		
	0·02494	0·02469	5	480	(15·08)	(10·53)
	0·02047	0·02025	5	460	17·22	12·52
	0·01654	0·01634	5	440	17·79	12·95
	0·01330	0·01313	5	420	17·27	12·31
	0·01060	0·01046	5	400	17·13	12·06
	0·00832		5	380	17·32	12·17
					Mittel	12·40

Wegen der Methode, nach welcher diese Konstanten erhalten wurden, sind sie notwendigerweise etwas unsicherer als die Jodkonstanten. Ein Vergleich beider ist wegen der Gegenwart des grossen Überschusses des löslichen Halogensalzes und wegen der starken Wirkung, die das Jodkalium und voraussichtlich auch das Bromkalium auf die resp. Reaktionsgeschwindigkeiten ausüben, ziemlich unbefriedigend. In Tabelle 1 ist Versuch 8 derjenige, der den Bedingungen der Bromversuche am nächsten kommt. Wenn wir gleiche Konzentrationen des Kaliumhalogenides als Vergleichsgrundlage wählen, müssen wir die Tatsache berücksichtigen, dass die Halogenidkonzentration in den beiden Fällen nicht gleich, sondern bei den Bromversuchen höher war, im Verhältnis 166 : 119. Unter der auf die Resultate der Tabelle 1 gegründeten Annahme, dass eine Verdopplung der Konzentration des Jod-

kaliums die Konstante um etwa 10% erhöht, würde der Wert der Jodkonstante, bei derselben Halogenidkonzentration wie in den Bromversuchen, ungefähr 11·0 sein. So verglichen, würde sich die Reaktion zwischen Quecksilber und Brom ungefähr 12% schneller zeigen als diejenige mit Jod.

Als Beispiel einer Reaktion von etwas anderm Charakter wurde auch die Geschwindigkeit der Auflösung von Quecksilber in Kupribromid bestimmt. Die Gegenwart einer ausreichenden Menge von Bromkalium verhinderte, wie sich zeigte, in wirksamer Weise die Bildung unlöslicher Bromide, und die Reaktion wurde verfolgt, indem man Proben der Flüssigkeit zu einem grossen Überschuss von Jodkalium fügte und das in Freiheit gesetzte Jod titrierte. Wenn die Lösung während des ganzen Versuches der Luft ausgesetzt ist, findet einige Oxydation des Cuprosalzes statt, wie dies der stetige Fall der Konstante in dem folgenden Vorversuch anzeigt:

400 g *KBr* pro Liter $r = 220$

$K = 6{\cdot}59$ 6·54 6·23 6·17 5·62 5·79

Dies wurde in den Versuchen der Tabelle 9 dadurch vermieden, dass die Cupribromidlösung von Anfang an mit Kohlendioxyd gesättigt, und dass dann während des ganzen Versuches ein rascher Strom des Gases in den obern Teil des Reaktionsgefässes eingeleitet wurde, so dass die Flüssigkeit jederzeit von einer Schicht Kohlensäure bedeckt war. Unter diesen Bedingungen fand, wie die Resultate andeuten, geringe oder keine Oxydation statt.

Tabelle 9.

Quecksilber und Cupribromid.

Temperatur 25°. 400 g *KBr* pro Liter.

c Mol./Liter	Δt Min.	*v* ccm	*K*	*c* Mol./Liter	Δt Min.	*v* ccm	*K*
	1. $r = 160$				2. $r = 215$.		
0·0585		500		0·0774		510	
0·0529	10	480	4·85	0·0679	10	490	6·40
0·0476	10	460	4·86	0·0593	10	470	6·38
0·0420	11	440	5·02	0·0516	10	450	6·24
0·0373	10	420	4·92	0·0446	10	430	6·29
0·0330	10	400	4·96	0·0382	10	410	6·27
0·0290	10	380	4·94	0·0326	10	390	6·19
		Mittel	4·93			Mittel	6·30

Diskussion.

In Tabelle 10 sind, des bequemern Vergleiches wegen, die Werte der Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt. Die Übereinstimmung

zwischen den unter gleichen Bedingungen erhaltenen Konstanten für verschiedene Metalle ist unverkennbar und ist besonders deutlich bei den Metallen Quecksilber, Kadmium und Zink, die eine maximale Abweichung von weniger als 2 % zeigen. Dies kann kaum ein Zufall sein und weist eindringlich auf die Schlussfolgerung hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Metall ist. Im Vergleich zu den Konstanten für Quecksilber sind diejenigen für Kupfer und Silber durchweg um ein Geringes niedriger. Der grösste Unterschied beträgt ungefähr 5 %; das ist mehr, als den Versuchsfehlern allein billigerweise zugeschrieben werden kann.

Tabelle 10.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten.

A.

Jod mit verschiedenen Metallen.

Umdrehung pro Minute	Konzentration von *KJ* Gramme pro Liter 100	200	400	800
170	6·43 (*Hg*) 6·36 (*Cd*)	7·21 (*Hg*)	8·15 (*Hg*) 7·95 (*Cu*)	
180	7·03* (*Zn*)		8·23 (*Ag*)	
210		8·54 (*Hg*)		
240	8·81 (*Hg*) 8·69 (*Cd*) 8·64 (*Zn*)	9·55 (*Hg*) 9·56 (*Cd*) 9·64 (*Zn*)	10·48 (*Hg*) 9·98 (*Cu*) 9·93 (*Ag*)	10·27 (*Cu*)
300		11·12 (*Hg*)		

* $r = 182$.

B.

Brom mit Quecksilber.

$r = 240$ 400 g *KBr* pro Liter $K = \begin{cases} 12·13 \\ 12·40 \end{cases}$

C.

Cupribromid mit Quecksilber.

$r = 160$ 400 g *KBr* pro Liter $K = 4·93$
$r = 215$ 400 „ „ „ „ $K = 6·30$

Die bei der Arbeit mit Kupfer und mit Silber angetroffene Schwierigkeit, die Bildung von unlöslichen Jodüberzügen auf dem Metall vollkommen zu vermeiden, bietet sich sofort als eine wahrscheinliche Erklärung der niedrigern Konstanten dar. Wie oben angegeben, wurden Spuren solcher Überzüge in einigen der in die Tabelle aufgenommenen Versuche beobachtet, und es ist keineswegs sicher, dass

ihre Wirkung vollkommen wegfiel, selbst wenn keine Zeichen eines Überzuges entdeckt wurden, und der Wert von K ziemlich konstant war. Weitere Anhaltspunkte hierfür ergeben sich aus den beiden folgenden Tabellen.

Tabelle 11 zeigt die Zunahme von K mit der Rührgeschwindigkeit, gemessen durch den Wert von n in der Gleichung $\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^n$, welche auf jedes, mit ein und demselben Metalle ausgeführte Paar vergleichbarer Versuche angewendet wurde. Man wird bemerken, dass fast alle Konstanten von Tabelle 10 bei diesen Berechnungen mitbenutzt worden sind, einschliesslich fünf oder sechs, die in Tabelle 10 allein stehen und daher nicht unmittelbar mit irgend welchen andern verglichen werden können. Dies ist wichtig, weil ein Vergleich der n-Werte die beste verfügbare Probe für die Übereinstimmung zwischen diesen isolierten Konstanten und den andern an die Hand gibt.

Tabelle 11.

Einfluss der Rührgeschwindigkeit.

Metall	Tabelle	Versuche	K		n
Hg	1	1 und 2	6·43,	8·81	0·91
	1	3 und 5	7·21,	9·55	0·82
	1	4 und 6	8·54,	11·12	0·74
	1	7 und 8	8·14,	10·48	0·73
Cu	2	1 und 2	7·95,	9·98	0·66
Ag	3	1 und 2	8·23,	9·93	0·65
Cd	4	1 und 2	6·36,	8·69	0·90
Zn	5	1 und 2	7·03,	8·64	0·75
Hg in $CuBr_2$	9	1 und 2	4·93,	6·30	0·83

Die Werte von n für Kupfer und für Silber sind die niedrigsten in der Tabelle. Diese Zahlen ausgenommen, ist die Übereinstimmung ungefähr so gut, als zu erwarten war, erstens, weil n aller Wahrscheinlichkeit nach keine Konstante ist, sondern mit den Konzentrationsbedingungen usw. variiert und zweitens weil n aus mathematischen Gründen gegen Änderungen von K ziemlich empfindlich ist.

Die Wirkung einer Verdoppelung der Konzentration des Jodkaliums auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt Tabelle 12, wo die Verhältnisse der Konstanten für solche Paare von Versuchen angegeben sind, die sich nur in dieser Hinsicht unterschieden. Hier wieder zeigt Kupfer eine deutliche Verschiedenheit im Verhalten im Vergleich zu den andern Metallen, während Silber in der Tabelle nicht vorkommt. Der Unterschied ist unerwartet gross, aber in Ermangelung anderer Daten

zu seiner Bestätigung, kann diesem Einzelresultat nur eine qualitative Bedeutung beigemessen werden.

Tabelle 12.

Einfluss der Jodkaliumkonzentration.

Metall	Tabelle	Versuche	K		Verhältnis
Hg	1	3 und 1	7·21,	6·43	1·12
	1	5 und 2	9·55,	8·81	1·08
	1	7 und 3	8·14,	7·21	1·13
	1	8 und 5	10·48,	9·55	1·10
Cu	2	3 und 2	10·27,	9·98	1·03
Cd	4	3 und 2	9·56,	8·69	1·10
Zn	5	3 und 2	9·64,	8·64	1·12

Diese Vergleiche dienen zur Betonung sowohl der nahen Übereinstimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Quecksilber, Kadmium und Zink, und der übereinstimmenden, obgleich gewöhnlich kleinen Abweichungen, die sich bei Kupfer und Silber zeigen. Die letztern aber sind alle unter der Annahme erklärlich, dass die Reaktion in geringem Masse durch die Gegenwart von Spuren des festen Jodids an der Oberfläche verzögert wird. Diese Erklärung hat Wahrscheinlichkeit für sich und kann nach Ansicht der Verfasser billigerweise angenommen werden. Wir können, mit andern Worten, schliessen, dass nicht nur Quecksilber, Kadmium und Zink, sondern alle fünf untersuchten Metalle mit Jod mit praktisch der gleichen Geschwindigkeit reagieren.

Wenn wir nicht die Diffusionstheorie annehmen, so scheint kein Grund vorzuliegen, weshalb diese Reaktionsgeschwindigkeiten gleich sein sollten. Aber selbst wenn sich das obige Resultat für eine grosse Zahl von Metallen als gültig erweisen sollte, so würde das keinen bindenden Beweis dafür darstellen, dass die Diffusion des Jods der bestimmende Faktor ist, wie er es zu sein scheint. Beweise direkterer Natur sind hinsichtlich dieses Punktes sehr wünschenswert.

Wie oben gezeigt, beschleunigt eine Verdoppelung der Jodkaliumkonzentration die Reaktion um ungefähr 10 %. Nach der Diffusionstheorie kann eine solche Beschleunigung auf einer Zunahme von a, der Diffusionsgeschwindigkeit (hier derjenigen des Jods) oder auf einer Abnahme von b, der durchschnittlichen Dicke der ungerührten Schicht oder auf beiden Ursachen zusammen beruhen. Während a im allgemeinen direkt messbar ist, kann über b wenig vorausgesagt werden, ausgenommen, dass es mit den Eigenschaften der Flüssigkeit, insbesondere der Viskosität veränderlich sein wird. Es scheint indessen zulässig, anzunehmen, dass

in der Mehrzahl der Fälle die Änderungen von a das Übergewicht über diejenigen von b haben werden, und besonders hier, da die innere Reibung starker Lösungen von Jodkalium bei 25° mit der Konzentration nur wenig veränderlich ist[1]). Dieser Ansicht gemäss sollte die Diffusionsgeschwindigkeit von Jod, oder genauer diejenige von Kadmiumtrijodid[2]) mit steigender Jodkaliumkonzentration eine deutliche Zunahme zeigen.

Da wir keinerlei veröffentlichte Angaben finden konnten, die diese Schlussfolgerung bestätigten oder widerlegten, haben wir eine qualitative Prüfung vorgenommen, indem wir in zwei, in einem grossen Wasserbad nebeneinander angebrachten Nesslerschen Röhren von gleichen Dimensionen die Geschwindigkeit verglichen, mit welcher sich die Farbe von einer untern Schicht von Jod in Jodkalium nach einer obern Schicht von reinem Jodkalium gleicher Konzentration verschob. Die Jodkaliumlösungen in den beiden Röhren enthielten, bzw. 25 und 400 g Jodid im Liter und die Jodkonzentration (in denselben beiden Röhren) waren von ähnlicher Höhe wie bei den frühern Versuchen. Mehrfache Wiederholungen des Versuches ergaben dasselbe Resultat. Nach einigen Stunden war ein Unterschied im Fortschritt der braunen Farbe über die anfänglich scharfe Grenze hinaus zu sehen, und in jedem Falle war es die konzentriertere Lösung, in der sich die Diffusion als am raschesten erwies, wodurch die oben mit Hilfe der Diffusionstheorie gezogene Schlussfolgerung bestätigt wird. Eine Bestätigung auf Grund quantitativer Messungen würde natürlich viel befriedigender sein, und von dem einen von uns wird in naher Zukunft der Versuch gemacht werden, quantitative Auskunft über diese Frage zu erhalten. Das beobachtete Resultat ist insofern interessant, als es eine Ausnahme zu der Regel von Abegg und Bose[3]) zu sein scheint, wonach ein Elektrolyt, der in Gegenwart eines grossen Überschusses eines Salzes mit gleichem Kation diffundiert, die Geschwin-

[1]) Nach W. W. Taylor und C. Ranken [Proc. Roy. Soc. Edinburgh **25**, 227 (1904)] betragen die Viskositäten von 1- und 3-norm. KJ bei 25° 0·467 bzw. 0·459, während diejenige des Wassers bei der gleichen Temperatur 0·501 ist.

[2]) Mit Hilfe der von Jakowkin [Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 19 (1896)] bestimmten Gleichgewichtskonstante der Reaktion $KJ_3 \rightleftarrows KJ + J_2$ ($k = 0{\cdot}0014$ bei 25°) lässt sich leicht berechnen, dass in keinem Versuch der obigen Tabellen der Bruchteil von freiem Jod einige Zehntel eines Prozents der gesamten Jodmenge, d. h. der durch Thiosulfat ermittelten, überschritt. Eine ähnliche Rechnung auf Grund der Jakowkinschen Zahlen für Brom zeigt, dass in den Versuchen der Tabelle 8 das Tribromid in allen Fällen über 98% des gesamten Broms ausmachte, so dass auch hier die Diffusionsgeschwindigkeit praktisch diejenige des Tribromids sein wird.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 551 (1899).

digkeit seines eigenen Anions anzunehmen bestrebt ist. Da die elektrisch gemessene Geschwindigkeit des J_3'-Ions viel geringer ist, als diejenige des K-Ions[1]), sollte man im vorliegenden Fall eine Verzögerung an Stelle der beobachteten Beschleunigung erwarten.

Wir haben noch die Anwendung der Diffusionstheorie auf die Erklärung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten von Quecksilber mit resp. Jod, Brom und Cupribromid zu betrachten. Die Werte der Jod- und Bromkonstanten für eine Kaliumbromid- oder Jodidkonzentration von 3·4 Mol pro Liter und eine Rührgeschwindigkeit von 240 Umdrehungen in der Minute, sind auf S. 14 verglichen worden. Eine Korrektion für den Unterschied in der Rührgeschwindigkeit gestattet, die Cupribromidkonstanten der Tabelle 9 in den Vergleich mit einzubeziehen. Dieser ergibt für das angenäherte Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten: Jod 11, Brom 12·3, Cupribromid 6·9. Von den drei Lösungen, die diesen Konstanten entsprechen, würden die beiden letzten praktisch die gleiche Viskosität besitzen. Diejenige der Jodlösung würde, nach den von W. W. Taylor und C. Ranken[2]) für 3-norm. Lösungen von Brom- und Jodkalium angegebenen innern Reibungen zu urteilen, etwas geringer sein. Der Unterschied in den Jod- und Bromkonstanten liegt also in entgegengesetzter Richtung, als dass er durch Verschiedenheit der Dicke der ungerührten Schicht erklärt würde. Wir müssen daher schliessen, dass erstens die Diffusionsgeschwindigkeit von Kaliumtribromid etwas grösser ist als diejenige von Kaliumtrijodid, wenigstens in den hier benutzten konzentrierten Lösungen, und zweitens, dass Cupribromid entschieden langsamer diffundiert als beide. Diese beiden Schlussfolgerungen können durch direkte Messung geprüft werden, aber vorderhand ist eine experimentelle Bestätigung noch nicht vorhanden. Beide sind jedoch einleuchtend, insbesondere die letztere, die in voller Übereinstimmung mit den im allgemeinen sehr geringen Diffusionsgeschwindigkeiten von Kupfersalzen im Vergleich zu denjenigen der Kaliumsalze steht.

Wir sind weit davon entfernt, die oben mitgeteilten Anhaltspunkte als irgendwie zugunsten der auf die in Rede stehenden Reaktionen angewendeten Diffusionstheorie entscheidend zu betrachten, aber die Tatsache, dass sie die erhaltenen Ergebnisse erklärt und, soweit sich bisher zeigt, zu keinen Widersprüchen führt, scheint ihre vorläufige Beibehaltung bei der Behandlung von Reaktionen dieser Art zu rechtfertigen. Die Untersuchung wird in gleicher Richtung fortgesetzt werden.

---

[1]) Siehe Burgets und Chapman, Journ. Chem. Soc. **85**, 1305 (1904).

[2]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh **25**, 227 (1904).

Zusammenfassung.

1. Die Geschwindigkeiten der Auflösung der Metalle Quecksilber, Kadmium, Zink, Kupfer und Silber in wässerigen Jodlösungen, die einen grossen Überschuss von Jodkalium enthielten, sind bei 25° gemessen worden und haben sich als praktisch gleich erwiesen. Ein bei Kupfer und Silber beobachteter geringer Unterschied beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Ansammlung des festen Jodids an der Berührungsfläche.

2. Der Temperaturkoeffizient für 10° (zwischen 25 und 35°) beträgt ungefähr 1·3.

3. Eine Erhöhung der Jodkaliumkonzentration bewirkt eine ausgesprochene Beschleunigung der Reaktion.

4. Quecksilber löst sich in Brom in Gegenwart von Bromkalium etwas schneller auf als in Jod, aber viel langsamer im Cupribromid. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten ist ungefähr 12·3 : 11·0 : 6·9.

5. Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich im Durchschnitt als der $^4/_5$. Potenz der Rührgeschwindigkeit proportional.

6. Soweit sich nach den vorderhand zur Verfügung stehenden Zahlen entscheiden lässt, gibt die Diffusionstheorie von Noyes, Whitney und Nernst eine befriedigende Erklärung der erhaltenen Resultate.

New Haven, U. S. A.
The Kent Chemical Laboratory of Yale University.
November 1909.

Zur Kinetik des Zerfalls quartärer Ammoniumsalze in Chloroform[1].

Von

E. Wedekind und F. Paschke.

(Eingegangen am 14. 4. 10.)

Vor einiger Zeit wurde auf kinetischem Wege der Nachweis erbracht[2]), dass die sogenannte Autoracemisation optisch aktiver asymmetrischer Ammoniumsalze durch einen spontanen Zerfall derselben in bestimmten Lösungsmitteln bewirkt wird; es ergab sich in allen Fällen, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung und der Inaktivierung genügend übereinstimmten. Die Ammoniumsalze zerfallen also in den untersuchten Lösungsmitteln in die betreffenden Tertiärbasen und Halogenalkyle, ein Vorgang, der sich bei den aktiven Modifikationen zugleich durch eine Drehungsabnahme von gleicher Geschwindigkeit zu erkennen gibt. Die spontane thermische Dissociation und die damit Hand in Hand gehende Racemisation stellt somit einen umkehrbaren Vorgang dar, welcher durch folgendes allgemeine Schema auszudrücken ist:

$$(R)_4N\,\mathrm{Hlg.} \rightleftarrows (R)_3N + R\,\mathrm{Hlg.}$$

Der Lösungszustand der quartären Ammoniumsalze ist indessen, wie wir schon in unserer letzten Mitteilung[3]) andeuteten, nicht so einfach, wie er auf Grund obiger Gleichung erscheinen könnte. Zunächst fanden wir in einer Reihe von kryoskopischen Messungen, dass die bisher untersuchten Ammoniumsalze in Bromoformlösung Doppelmole[4])

---

[1]) 39. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom; die beiden letzten Mitteilungen siehe Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2138 ff. und 2142 ff. (1909).

[2]) E. Wedekind und F. Paschke, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2659 ff. (1908); vgl. H. v. Halban, ebenda **42**, 2417; Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909).

[3]) Loc. cit.

[4]) Bei einigen Salzen wurden Molgewichte gefunden, die noch etwas höher sind als die berechneten Zahlen für Doppelmole; vermutlich existieren in äusserst konzentrierten Lösungen Gleichgewichte zwischen doppelten und dreifachen Molen. Beobachtungen über Polymerisationserscheinungen bei andern Ammoniumsalzen in Chloroform liegen bereits vor; vgl. A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1045 (1905), und **42**, 68 (1909), sowie W. Herz und M. Levy, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1728.

bilden, und zwar nicht nur die Halogenide, sondern auch die Kampfersulfonate usw. Auch der Zerfall der Salze liess sich auf kryoskopischem Wege messend verfolgen. Besonders wichtig schien uns indessen der Nachweis von Doppelmolen in Chloroformlösungen, da sich bei den Geschwindigkeitsmessungen in diesem Lösungsmittel (sowohl bei den polarimetrischen, als auch bei den titrimetrischen) auffallender „Gang", und zwar ein Ansteigen der Konstanten gezeigt hatte; unsere Hoffnung, diese Erscheinung durch Erforschung des Lösungszustandes der Ammoniumsalze in Chloroformlösung erklären zu können, hat sich erfüllt, wie aus den folgenden Darlegungen zu ersehen ist.

Diejenigen aktiven Ammoniumsalze, welche relativ schnell zerfallen, vor allem also die Jodide, zeigen stets einen ausgeprägten Gang der Geschwindigkeitskonstante; das war schon bei dem zuerst untersuchten Salz, dem *d*-Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumjodid, der Fall: die Konstante stieg in 548 Minuten von 0·00120 auf 0·00146 (bei 25°); ähnlich verhielt sich das Allyl-benzyl-methyl-phenylammoniumjodid. Die entsprechenden Bromide zeigen einen deutlichen Gang erst bei höherer Temperatur (35° bzw. 55°). Am stärksten war aber die Erscheinung ausgeprägt bei dem *l*-Isobutyl-benzyl-methyl-phenylammoniumjodid, bei welchem K in 135 Minuten von $3{\cdot}7 \, . \, 10^{-3}$ auf $4{\cdot}9 \, . \, 10^{-3}$ stieg. Hier kann von einer Konstanten schon kaum mehr die Rede sein; es ergab sich dann schliesslich sogar, dass die von der Theorie geforderte Unabhängigkeit der Konstanten von Konzentration bei einigen der untersuchten Salze nicht vorhanden ist, wie aus folgender Zusammenstellung für das Allyl-methyl-benzyl-phenylammoniumjodid (in Chloroform bei 35°) zu ersehen ist:

Konzentration	K im Mittel
0·2%	$6{\cdot}7 \, . \, 10^{-3}$
1·0%	$4{\cdot}2 \, . \, 10^{-3}$
2·4%	$2{\cdot}3 \, . \, 10^{-3}$

Die Konstante nimmt mit wachsender Konzentration ab. Man konnte also im Zweifel sein, ob hier wirklich eine Reaktion erster Ordnung vorliegt.

Wir gingen nun von der Annahme aus, dass die auch in Chloroformlösungen anzunehmenden Doppelmolekeln für diese Unstimmigkeiten verantwortlich zu machen wären, da ja nur die einfachen Molekeln, welche mit erstern sich in einem Gleichgewicht befinden müssen, bei der Zersetzung in Halogenalkyle und Tertiärbasen in Betracht kommen können. Es mussten also zunächst die Molekulargrössen der Ammoniumsalze in Chloroform ermittelt werden; ebullioskopische Messungen

konnten hierfür wohl nicht in Betracht kommen, da bei dem Siedepunkt des Lösungsmittels sehr schnelle völlige Zerlegung eintritt[1]. Auch kryoskopische Messungen erschienen wenig aussichtsvoll; H. Stobbe und E. Müller[2]) haben zwar solche in einem besondern Apparat ausgeführt, indessen liegt der Gefrierpunkt des Chloroforms (—62°) zu weit von der Zimmertemperatur entfernt, um bündige Schlüsse auf den Zustand der Salzlösungen unter gewöhnlichen Verhältnissen ziehen zu können. Da auch die sogenannte mikroskopische Molekulargewichtsbestimmungsmethode von Barger[3]) sich für den vorliegenden Zweck nicht besonders bewährt hat[4]), so haben wir die Aufgabe durch Verteilungsversuche[5]) — zwischen Chloroform und Wasser — zu

---

[1]) Vgl. E. Wedekind, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 242 (1903). Neuerdings hat H. v. Halban [ebenda **67**, 151 (1900)] bei ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen des Allylbenzylmethylphenylammoniumjodides in Chloroform höhere Werte gefunden als J. Teletow in der eben zitierten Arbeit. Bei dem jetzigen Stande der Dinge sei hierzu folgendes bemerkt: Da der Zerfall der Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur bewiesen ist, und da diese Reaktion einen hohen Temperaturkoeffizienten hat, so ist ohne weiteres vorauszusehen, dass beim Siedepunkt des Chloroforms die Spaltung eine vollkommene sein wird. Die ebullioskopische Messung erscheint aber auch aus andern Gründen — besonders bei dem genannten Salz — nicht angezeigt, da das abgespaltene Halogenalkyl — in diesem Falle Benzyljodid — Fehlerquellen in die Messung hineinbringen muss, und zwar sowohl durch seine Flüchtigkeit als auch durch seine Zersetzlichkeit; erstere muss das Molekulargewicht erhöhen, letztere erniedrigen. Es müssten also zunächst der Grad der Flüchtigkeit und der Zersetzlichkeit des Benzyljodides bei der Temperatur des siedenden Chloroforms festgestellt werden, wenn man bindende Schlüsse aus solchen Molekulargewichtsbestimmungen ziehen wollte. Dieselben sind aber, wie gesagt, für unsere derzeitigen Kenntnisse des Lösungszustandes der Ammoniumsalze belanglos. Die Behauptung v. Halbans, dass das ev. Auftreten von Nebenreaktionen (weitere Zerlegung des Benzyljodides bei der Temperatur des siedenden Chloroforms) die Ammoniumsalze ungeeignet erscheinen lassen würde, als Beispiel einer umkehrbaren Reaktion zu dienen, ist unverständlich angesichts der auch von ihm festgestellten Tatsache, dass viele quartäre Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform, Bromoform und andern Solvenzien mit niedriger Dielektrizitätskonstante nachweislich zerfallen, bis ein von der Temperatur sowie von den Natur der Anionen und Kationen abhängiges Gleichgewicht erreicht ist. Besonders die quartären Ammoniumbromide sind gute Beispiele für eine umkehrbare Reaktion (vgl. die kryoskopischen Messungen im Bromoform bei F. Paschke, Inauguraldissertation Tübingen 1909).

[2]) Lieb. Ann. **352**, 147 (1907).

[3]) Journ. Chem. Soc. **85**, 286 (1904).

[4]) Vgl. E. Wedekind, Z. f. Elektroch. **13**, 58 (1907).

[5]) Über die Anwendung des Verteilungsgesetzes zur Bestimmung des Molekularzustandes vgl. u. a. W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 110 (1891) und Hendrixon, Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 73 (1897).

zu lösen gesucht. Nun sind aber unsere Substanzen starke Elektrolyte, welche zur Ermittlung des Teilungsverhältnisses zwischen den genannten beiden Phasen die Kenntnis des elektrolytischen Dissociationsgrades voraussetzen. Wir bestimmten denselben durch Messung der Leitfähigkeit, wobei die beiden untersuchten Salze — Propyl- und Allyl-benzylmethyl-phenylammoniumbromid — dieselben Werte lieferten; die Endleitfähigkeit ermittelten wir auf Grund einer weiter unten zu schildernden Überlegung. Die Verteilungsversuche führten dann mit Hilfe des so ermittelten Dissociationsgrades zu dem Ergebnis, dass das betreffende quartäre Ammoniumbromid in Chloroform nicht in einfachen Molekeln existiert; vielmehr findet man ein Gleichgewicht zwischen Doppelmolen und einfachen Molen. Letztere nehmen mit der Verdünnung auf Kosten der erstern zu; man hat hier also ein Verdünnungsphänomen[1]) vor sich, welches der bekannten Vermehrung der Ionen durch Verdünnung der wässerigen Lösung eines Elektrolyten analog ist (Ostwaldsches Verdünnungsgesetz).

Es ist klar, dass diese relative Zunahme der einfachen Molekeln (durch Entpolymerisation) sich auch bemerkbar machen muss, wenn die Salzkonzentration infolge des allmählichen Zerfalles in die Komponenten abnimmt. Da aber für diese spontane Zerlegung nur die einfachen Salzmolekeln in Frage kommen können, so wird es jetzt verständlich, warum der Geschwindigkeitskoeffizient nicht konstant ist, sondern zunimmt, bzw. im Mittel eine ausgesprochene Abhängigkeit von der ursprünglichen Konzentration zeigt. Der wahre Geschwindigkeitskoeffizient — ohne Gang und unabhängig von der Konzentration — muss sich offenbar berechnen lassen, sobald man die Dissociationskonstante der Doppelmolekeln im Gleichgewicht mit den einfachen Molekeln:

$$[(R)_4N.\mathrm{Hlg.}]_2 \rightleftarrows 2(R_4)N.\mathrm{Hlg.}$$

kennt. Die einzige Voraussetzung hierbei ist, dass die Depolymerisation im Vergleich zu dem Zerfall der einfachen Molekel unmessbar schnell erfolgt, d. h. wenn man für die Reaktionsfolge das nachstehende Schema zugrunde legt:

$$[(R)_4N.\mathrm{Hlg.}]_2 \xrightarrow{\text{unmessbar schnell}} 2(R)_4N.\mathrm{Hlg.} \xrightarrow{\text{messbar schnell}} 2(R)_3N + 2R.\mathrm{Hlg.}$$

Die für die Berechnung der wirklich am Zerfall beteiligten Molekeln erforderliche Dissociationskonstante der Doppelmolekeln lässt sich

[1]) Ähnliche Beobachtungen machte u. a. schon W. Nernst (loc. cit.), als er die Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol untersuchte: bei grossen Verdünnungen zerfallen die Doppelmole dieser Säure immer reichlicher in Einzelmole.

nun aus den durch die Verteilungsversuche gewonnenen Zahlen berechnen[1]). Hierfür liegt bereits ein Beispiel vor in einer Untersuchung von Hendrixon[2]) über die Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol.

Bedeuten m die Menge der normalen Molekeln in der Chloroformphase, α den Grad der elektrolytischen Dissociation in Wasser, C_1 bzw. C_2 die Konzentration in Wasser, bzw. Chloroform, und k den Teilungskoeffizienten der normalen Molekeln zwischen den beiden Phasen, so ist: $m = \frac{C_1(1-\alpha)}{k}$; die Menge der Doppelmolekeln in der Chloroformphase ist dann gleich $C_2 - m$.

Die Dissociationskonstante (Gleichgewichtskonstante) der Doppelmolekeln ist $K = \frac{m^2}{C_2 - m}$; setzt man obigen Wert für m ein, so hat man:

$$K = \frac{\left[\frac{C_1(1-\alpha)}{k}\right]^2}{C_2 - \frac{C_1(1-\alpha)}{k}} = \frac{[C_1(1-\alpha)]^2}{C_2 \,.\, k^2 - C_1(1-\alpha)\,k}.$$

Bedeuten jetzt C_1 und C_2 die Anfangskonzentrationen, c_1 und c_2 die Konzentrationen bei irgend einer Verdünnung, so ist:

$$K = \frac{[C_1(1-\alpha)]^2}{C_2 \,.\, k^2 - C_1(1-\alpha)k} = \frac{[c_1(1-\alpha)]^2}{c_2 k^2 - c_1(1-\alpha)\,k}.$$

Diese Gleichung nach k (Teilungskoeffizient der normalen Molekeln) aufgelöst, gibt:

$$k = \frac{C_1(1-\alpha) - c_1(1-\alpha)}{\frac{C_1(1-\alpha)}{c_1(1-\alpha)} \cdot c_2 - \frac{c_1(1-\alpha)}{C_1(1-\alpha)} C_2}.$$

Setzt man in diese Gleichung die wie unten mitgeteilten Zahlen für die Anfangskonzentrationen und für die Konzentrationen der beiden letzten Verdünnungen der Reihe nach ein unter Berücksichtigung der Werte für α, so erhält man beide Male für den Teilungskoeffizienten k den Wert 0·81. Mit Hilfe dieser Zahl wurde die Dissociationskonstante $K = \frac{m^2}{C_2 - m} = \frac{[c_1(1-\alpha)]^2}{c_2 \,.\, k^2 - c_1(1-\alpha)k}$ berechnet; für die fünf verschiedenen Konzentrationen ergaben sich folgende Werte:

---

[1]) Vgl. die weiter unten mitgeteilte Tabelle.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 73 (1897).

0·00762
0·00756
0·00715
0·00763
0·00758

K ist also im Mittel = 0·00751

Hieraus lässt sich wieder der Dissociationsgrad der Doppelmole für die einzelnen Konzentrationen berechnen, indem man die bekannte Gleichgewichtsformel für die elektrolytische Dissociation auf diesen Fall anwendet.

Ist x der Dissociationsgrad der Doppelmole, K die Dissociationskonstante und v das Volumen der Lösung eines Doppelmoles in Litern, so erhalten wir:

$$K.v(1-x) = x^2,$$

woraus sich $x = \frac{K.v}{2}\left(\sqrt{1+\frac{4}{K.v}}-1\right)$ berechnet. Die wirkliche Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls der einfachen Molekeln, die mit k' bezeichnet sei, lässt sich nun berechnen aus dem direkt beobachteten Geschwindigkeitskoeffizienten k und dem soeben ermittelten Dissociationsgrad der Doppelmole x, denn k' ist offenbar $= \frac{k}{x}\cdot$ Die Geschwindigkeitsformel für die monomolekulare Reaktion nimmt dann im vorliegenden Falle die folgende Gestalt an:

$$\frac{1}{t}\cdot \lg \frac{a.x}{a.x-y},$$

worin a die zur Zeit $t = 0$ vorhandene, y die zur Zeit t umgesetzte Substanzmenge und x den Dissociationsgrad der Doppelmole bedeutet.

Ein Beispiel aus unsern Versuchen möge zeigen, wie man die gefundenen Konstanten (k) mit Hilfe des Dissociationsgrades in die wirklichen (k') umrechnen kann, welche nunmehr für jede Konzentration übereinstimmen.

Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumbromid, das auch für die Verteilungsversuche gedient hatte, wurde bei derselben Temperatur (25°) in chloroformischer Lösung kinetisch untersucht, und zwar in zwei verschiedenen Konzentrationen.

	0·12 %ige Lösung	1·2 %ige Lösung
k	2.10^{-4}	$1{\cdot}1.10^{-4}$
x	0·829	0·456
$\frac{k}{x} = k'$	$2{\cdot}4.10^{-4}$	$2{\cdot}4.10^{-4}$

Der „Gang" der Geschwindigkeitskonstanten hängt also lediglich mit den Doppelmolen, bzw. mit deren Dissociationskonstanten zusammen, welche für verschiedene Salze und Temperaturen verschiedene Werte besitzen. Da der Dissociationsgrad der Doppelmolekeln von der Kon-

zentration abhängig ist, so findet man bei Änderung der letztern verschiedene Werte für die Geschwindigkeitskonstanten.

Nachdem dieser Zusammenhang nun bekannt ist, kann man natürlich umgekehrt aus einer Erhöhung oder Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstante eines Salzes — z. B. infolge von gewissen Zusätzen — auf eine entsprechende Veränderung des Dissociationsgrades der Doppelmolekeln schliessen. Wir haben schon eine derartige Beobachtung gemacht, die gelegentlich weiter verfolgt werden soll, hauptsächlich, um zu sehen, ob man solche Dissociationsgrade auf kinetischem Wege einigermassen exakt bestimmen kann; einstweilen stellten wir Folgendes fest: Der Dissociationsgrad der Doppelmolekel des *d*-Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumbromides wird durch Anwesenheit des entsprechenden Nitrates, welches also das Kation mit diesem gemeinschaftlich hat, aber nicht spontan zerfällt[1]), stark zurückgedrängt, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist.

0·5% Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumjodid in Chloroform bei 35°.

t	α	k
0′	0·5°	—
50′	0·24°	$6{\cdot}4\,.\,10^{-3}$

Dasselbe Salz mit Zusatz von:

1% inaktivem Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumnitrat.

t	α	k
0′	0·52°	—
165′	0·42°	$5{\cdot}6\,.\,10^{-4}$

Die Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstante nach Zugabe des Nitrates ist in die Augen springend.

Abhängigkeit der Zerfallskonstante von der Konzentration.

Allyl-benzyl-methyl-phenylammoniumjodid in Chloroform bei 35°.

0·2% Titration			1%						2·4% Titration		
			Drehungsabnahme			Titration					
t	10 ccm Lös. verb $^1/_{40}$-norm. $AgNO_3$	k	t	α	k	t	5 ccm = $^1/_{40}$-norm. $AgNO_3$	k	t	5 ccm Lös. verb. $^1/_{40}$-n. ccm $AgNO_3$	k
0	2·1	—	0	0·90°	—	0	3·2	—	0	11·9	—
20	1·55	$6{\cdot}6\,.\,10^{-3}$	40	0·65°	$3{\cdot}5\,.\,10^{-3}$	37	2·3	$3{\cdot}9\,.\,10^{-3}$	23	10·6	$2{\cdot}2\,.\,10^{-3}$
43	1·05	$6{\cdot}7\,.\,10^{-3}$	155	0·17°	$4{\cdot}7\,.\,10^{-3}$	130	0·8	$4{\cdot}6\,.\,10^{-3}$	63	8·5	$2{\cdot}3\,.\,10^{-3}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	113	6·5	$2{\cdot}3\,.\,10^{-3}$

[1]) Der spontane Zerfall beschränkt sich auf diejenigen Ammoniumsalze, welche durch direkte Synthese zugänglich sind, also auf die Halogenide. Nitrate, Sulfate usw.,

Isobutyl-benzyl-methyl-phenylammoniumjodid bei 20°.

0·2%			2%		
t	10 ccm Lös. verbr. $^1/_{40}$-n. $AgNO_3$	k	t	10 ccm Lös. verbr. $^1/_{40}$-n. $AgNO_3$	k
0	1·8	—	0	8·8	—
25	1·65	$1·5 . 10^{-3}$	25	8·3	$1·0 . 10^{-3}$
			110	6·5	$1·2 . 10^{-3}$
			165	6·0	$1·0 . 10^{-3}$

Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumbromid bei 25° in Chloroform.

0·12%			1·2%		
t	20 ccm Lös. verbr. $^1/_{40}$-norm. $AgNO_3$	k	t	5 ccm Lös. verbr. $^1/_{40}$-norm. $AgNO_3$	k
0	3·0	—	0	7·7	—
225	2·7	$2 . 10^{-4}$	260	7·2	$1·1 . 10^{-4}$

Leitfähigkeitsbestimmungen.

(Vorarbeit für die Verteilungsversuche zwischen Wasser und Chloroform).

Die beiden untersuchten Salze Propyl- und Allyl-benzyl-methyl-phenylammoniumbromid ergaben, wie schon erwähnt, gleiche Werte; wir führen daher nur die Ergebnisse für das Propylsalz an.

Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumbromid in Wasser bei 25°.

Leitfähigkeit des Wassers $= 3 . 10^{-6}$.

v	$\varkappa$	μ_v
16	0·005051	80·77
32	0·002719	86·91
64	0·001423	90·88
128	0·0007248	92·39
256	0·0003669	93·16
512	0·0001812	91·24
1024	0·00009249	91·63

Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumbromid in absolutem Alkohol bei 25°.

Leitfähigkeit des Alkohols $= 1 . 10^{-6}$.

v	$\varkappa$	μ_v
16	0·00093	14·8
32	0·00057	18·2
64	0·00034	21·7
128	0·00020	25·6
256	0·00011	28·3
512	0·000061	30·8

---

erleiden daher weder Autoracemisation, noch Spaltung, vgl. E. Wedekind, Z. f. Elektroch. **12**, 332 (1906); **13**, 59 (1907), sowie Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 478 (1906).

Die molekularen Leitfähigkeiten in Wasser zeigen ein abnormes Verhalten, insofern dieselben nur bis zur Verdünnung $v = 256$ regelmässig ansteigen, um dann etwas zu fallen.

Vielleicht hat diese Unregelmässigkeit ihren Grund in einer spaltenden Wirkung der Ionen des Wassers auf das quartäre Ammoniumion; ein solcher Effekt würde sich nach dem Massenwirkungsgesetz erst bei höhern Verdünnungen bemerkbar machen. Tatsächlich wird eine kaltbereitete Lösung des Allyl-benzyl-methyl-phenylammoniumchlorides beim Erwärmen hydrolytisch gespalten, ein Vorgang, welcher an der eintretenden Trübung (Tertiärbase) und an der sauren Reaktion zu erkennen ist[1]; in diesem Falle wurde allerdings ein beträchtliches Ansteigen der Leitfähigkeit beobachtet. Weitere Untersuchungen werden nötig sein, um die Schwankungen in der Leitfähigkeit bei 25° zu erklären.

In alkoholischer Lösung finden wir eine solche Unregelmässigkeit nicht; es ist ja auch vorauszusehen, dass Alkohol eine viel geringer spaltende Wirkung haben wird, als Wasser.

Da es uns auf die Kenntnis des Dissociationsgrades in Wasser ankam, so musste auch die Endleitfähigkeit bestimmt werden; hier entstand eine Schwierigkeit. Die von Kohlrausch[2]) angegebene graphische Extrapolation benutzten wir nicht, da hierbei Leitfähigkeitswerte bis $v = 1000$ verlangt werden. Auch die Bestimmung des Grenzwertes der molaren Leitfähigkeit nach Bredig[3]) durch Addition von Konstanten zu den gefundenen Leitfähigkeiten erschien nicht angezeigt, da dieselben in unserem Falle kleiner sind, als bei den meisten Salzen, für welche die Bredigsche Methode erfolgreich angewendet wird. Wir versuchten daher, die Grenzleitfähigkeit folgendermassen zu ermitteln. Da die einfachen binären Salze in äquivalenten Lösungen sehr nahe den gleichen Dissociationsgrad[4]) haben, so wurden aus den bekannten Äquivalentleitfähigkeiten[5]) einiger Salze (NH_4Cl, KJ, KBr und KCl) die Dissociationsgrade derselben für die Verdünnungen 32, 64 und 128 berechnet. Die erhaltenen mittlern Werte sind die folgenden:

v	32	64	128
α	0·8973	0·9219	0·9448

Hieraus ergab sich die Grenzleitfähigkeit $\mu_\infty = \frac{\mu_v}{\alpha}$, indem die

[1]) Vgl. E. Wedekind, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 243 (1903) und Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3563 (1899).

[2]) Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 191 (1894).

[4]) W. Nernst, Theoretische Chemie 4. Aufl., S. 360.

[5]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, Tafel 230.

oben bestimmten molekularen Leitfähigkeiten des Propylammoniumsalzes und die eben abgeleiteten Werte für α eingesetzt wurden; die Endleitfähigkeit berechnete sich aus den Verdünnungen 32, 64, bzw. 128 zu 96·86, 97·79 und 98·58. Das Mittel 97·74 wurde als annähernd richtiger Wert der Endleitfähigkeit angenommen.

Die mit Hilfe dieser Zahl berechneten Dissociationsgrade (α) für die gewählten drei Verdünnungen des Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumbromides bei 25° sind die folgenden:

v	32	64	128
α	0·8892	0·9298	0·9452

Verteilungsversuche.

Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumbromid gegen Wasser und Chloroform bei 25°.

Ein Gramm Ammoniumsalz wurde in einer Mischung von 50 ccm Chloroform und 50 ccm Wasser verteilt (im Thermostaten unter Rotieren des gut verschliessbaren Gefässes). Die Konzentrationsänderungen wurden während des Versuches durch Entnahme und nachfolgenden Ersatz von 10 ccm in jeder Phase bewirkt. In den herauspipettierten Mengen wurde der Salzgehalt durch Titration in bekannter Weise bestimmt. Diese Operationen mussten so schnell wie möglich ausgeführt werden, damit der in der Chloroformphase stattfindende Zerfall in die Komponenten die Zuverlässigkeit der Messung nicht zu sehr stören konnte. Die zur Berechnung der den jeweiligen Verdünnungen entsprechenden Dissociationsgrade erforderlichen Werte von μ_v wurden aus einer Kurve entnommen, die als Abszissen die — bei der Untersuchung des Propylsalzes gefundenen — molekularen Leitfähigkeiten und als Ordinaten die entsprechenden Werte von $\sqrt[3]{\frac{1}{v}}$ hatte, (da die Verdünnungen beim Verteilungsversuch nicht über $V = 47$ hinausgingen, so waren die gefundenen molekularen Leitfähigkeiten durchaus brauchbar[1]).

Versuchstabelle.

C_1 in 10 ccm H_2O	C_2 in 10 ccm $CHCl_3$	$C_1(1-\alpha)$	$\frac{C_1(1-\alpha)}{C_2}$	$\frac{C_1(1-\alpha)}{\sqrt{C_2}}$
0·1264	0·0736	0·016344	0·22	0·060
0·1104	0·0496	0·01292	0·26	0·058
0·0944	0·0336	0·00999	0·30	0·054
0·0808	0·0216	0·00776	0·36	0·053
0·068	0·01392	0·0058	0·41	0·049

[1]) Vgl. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass der Ausdruck $\frac{C_1(1-\alpha)}{C_2}$ nicht konstant ist: das Salz existiert also im wesentlichen nicht in einfachen Molekeln. Wären in der Lösung fast nur Doppelmole, und bliebe die Konzentration der einfachen Mole auch bei fortschreitender Verdünnung sehr gering, so müsste $\frac{C_1(1-\alpha)}{\sqrt{C_2}}$ ganz konstant bleiben.

Die betreffenden Werte bleiben nicht völlig konstant und zeigen einen geringen Gang, welcher auf die Zunahme der einfachen Molekeln auf Kosten der Doppelmolekeln mit Zunahme der Verdünnung zurückzuführen ist. Die Berechnung der Teilungskoeffizienten der normalen Molekeln wurde schon oben angegeben.

Zusammenfassung.

Der Zerfall gewisser quartärer Ammoniumsalze der aromatischen Reihe in Chloroform ist eine Reaktion erster Ordnung. Das bei den Geschwindigkeitsmessungen beobachtete Ansteigen der Konstanten, sowie die Abhängigkeit der letztern von der Konzentration ist auf die Anwesenheit von Doppelmolekeln zurückzuführen, welche mit den einfachen Molekeln in einem von der Verdünnung und der Temperatur abhängigen Gleichgewicht stehen. Da nur die einfachen Molekeln für die Zerfallsreaktion in Betracht kommen, dieselben aber hierbei auf Kosten der Doppelmolekeln eine relative Zunahme erfahren, so muss der Geschwindigkeitskoeffizient mit der Abnahme des Salzgehaltes scheinbar zunehmen. Die wahre Zerfallskonstante, welche also von der Konzentration unabhängig ist, findet man nach Ermittlung der Dissociationskonstante der Doppelmolekeln aus Verteilungsversuchen, indem man aus ersterer den Dissociationsgrad der Doppelmolekeln in ihrem Gleichgewicht mit normalen Molekeln für die jeweiligen Konzentrationen berechnet und die beobachtete Geschwindigkeitskonstante durch diese Zahl dividiert.

Bezeichnet man mit x den Dissociationsgrad der Doppelmolekeln, so nimmt unter den geschilderten Verhältnissen die Geschwindigkeitsformel für die monomolekulare Reaktion die folgende Gestalt an:

$$k = \frac{1}{t} . \log \frac{a . x}{a . x - y} .$$

Die Zerfallskonstante des d-Propyl-benzyl-methyl-phenylammoniumjodides wird in Anwesenheit des zugehörigen Nitrates verkleinert, die Dissociation der Doppelmolekeln des Jodides also zurückgedrängt.

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Strassburg i. E., im April 1910.

Die Adsorption in ihrer Beziehung zur Gibbsschen Theorie.

Dritte Abhandlung: Die adsorbierende Quecksilberoberfläche.

Von

William C. Mc C. Lewis[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 1. 10.)

In zwei frühern Abhandlungen[2]) ist eine Reihe von Bestimmungen mitgeteilt worden, deren Zweck war, den Gibbsschen thermodynamischen Ausdruck für die Zunahme der Oberflächenkonzentration einer der Komponenten eines zweiphasigen Systems von drei Komponenten, an der die Phasen trennenden Grenzfläche experimentell zu prüfen.

Zwei nicht mischbare Flüssigkeiten — destilliertes Wasser und ein Kohlenwasserstofföl (Dichte 0·90) — wurden in Berührung gebracht und eine Bestimmung der an der Trennungsfläche herrschenden Grenzflächenspannung ausgeführt. Wässerige Lösungen von verschiedenen (im Öl unlöslichen) Elektrolyten und Nichtelektrolyten wurden hergestellt und die entsprechenden Grenzflächenspannungen gemessen. Als allgemeine Regel wurde für die untersuchten Stoffe eine erniedrigende Wirkung auf die Spannung gefunden.

Der Gibbssche Ausdruck, der die Oberflächenkonzentration des Gelösten mit der erniedrigenden Wirkung auf die Spannung verbindet, lässt sich folgendermassen schreiben:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}.$$

Darin ist Γ die Menge des Gelösten pro Quadratzentimeter Grenzfläche im Überschuss über diejenige Menge, die dort vorhanden wäre, falls die Konzentration den gleichen Wert wie in der Hauptmenge der Flüssigkeit besässe.

c ist die Konzentration des Gelösten in der Hauptmenge der Lösung, R die Gaskonstante,

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) W. C. M. Lewis, Phil. Mag. [6] 15, 499 (1908); 17, 466 (1909).

T die absolute Temperatur,

σ die Grenzflächenspannung, Öl/wässerige Lösung,

$\frac{d\sigma}{dc}$ = die Änderung der Spannung mit der Konzentration des Gelösten.

Das negative Vorzeichen auf der rechten Seite gibt an, dass $\frac{d\sigma}{dc}$ negativ sein muss, damit Γ positiv sein kann, d. h. diejenigen Stoffe, die die Spannung erniedrigen, werden adsorbiert.

Das experimentelle Verfahren bestand in der Messung der verschiedenen Grössen, die im obigen Ausdruck vorkommen, und im Vergleich der auf beiden Seiten der Gleichung erhaltenen Werte. Einzelheiten sind in den angezogenen Abhandlungen angegeben. Die zahlenmässigen Ergebnisse seien in der folgenden Tabelle kurzweg zusammengestellt.

Substanz in verdünnter wässeriger Lösung	Masse des pro qcm adsorbierten Gelösten			
	Γ beobachtet		Γ berechnet	
Natriumglykokollat	$5 \cdot 10^{-6}$ g/qcm		$7 \cdot 10^{-8}$ g/qcm	
Kongorot	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$		$1{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	
Methylorange	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$		$1{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	
Natriumoleat	10^{-6}		10^{-8}	
Caffein	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$		$2{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$	
	Kation	Anion	Kation	Anion
Silbernitrat	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	—	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$
Kaliumchlorid	$5 \cdot 10^{-8}$	10^{-9}	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$
Baryumchlorid	—	$3 \cdot 10^{-9}$	10^{-8}	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$
Cuprichlorid	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$

Die Fehler bei der Bestimmung solcher kleiner Mengen sind natürlich gross, aber als allgemeines Resultat können wir die untersuchten Stoffe in drei Klassen einteilen: 1. diejenigen von komplexer Konstitution und grossem Molekulargewicht, zu der das Natriumglykokollat, Kongorot, Methylorange, Natriumoleat gehören. Diese zeigen sehr grosse Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten, denn die beobachtete Adsorption ist ungefähr 60 mal so gross, wie die berechnete. 2. Stoffe wie Silbernitrat, Baryumchlorid, Kaliumchlorid und Kuprichlorid, bei welchen ein geringer Unterschied zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wert vorhanden ist. Die beobachtete Adsorption ist hier fünf- bis zehnmal so gross, wie die berechnete. 3. Stoffe wie Coffein, für welche innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler Übereinstimmungen zwischen dem beobachteten und dem berechneten Werte vorliegt.

In dem obigen Beispiel fand die Adsorption an der Grenzfläche Öl/wässerige Lösung statt. In Anbetracht der erhaltenen Resultate erschien es von Interesse, weitere Versuche unter Benutzung einer andern Flüssigkeit anstatt des Öles auszuführen.

Die Resultate einiger an der Grenzfläche Quecksilber/wässerige Lösung vorgenommenen Bestimmungen werden in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilt.

Allgemeiner Plan.

Zuerst wurde die Spannung zwischen den beiden Phasen Quecksilber/Wasser und Quecksilber/wässerige Lösungen mittels der Tropfpipettenmethode gemessen. Aus den erhaltenen Daten wurde eine Kurve konstruiert, deren Koordinaten die Spannung und die Konzentration waren. Die Tangente dieser Kurve (ausgedrückt in absoluten Einheiten) gab, bei jeder gewünschten Konzentration c den Wert des Differentialquotienten $\frac{d\sigma}{dc}$, aus dem der Ausdruck $-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$ berechenbar war.

Der Wert von Γ wurde mit Hilfe eines zu beschreibenden Apparates bestimmt. Das allgemeine Prinzip bestand darin, dass man Quecksilber in einem feinen Strahl durch eine Lösung der Stoffe, deren Adsorption gemessen werden sollte, hindurchfliessen liess. Die dabei zustande kommende Konzentrationsänderung wurde durch ein empfindliches physikalisches Mittel bestimmt, nämlich die Änderung der Spannung Quecksilber/Lösung, die die Lösung selbst infolge des Durchflusses des Quecksilberstrahles erfahren hatte. Die σ-c-Kurve (oder vielmehr die noch direktere Tropfenzahl-Konzentrationskurve), die durch die Pipette gegeben wurde, fand so als genaue analytische Methode Verwendung. Aus der hervorgebrachten Konzentrationsänderung und bei Kenntnis der gesamten Oberfläche des Quecksilberstrahles war es leicht, die pro qcm Quecksilberoberfläche fortgeführte Masse des Gelösten, das ist die Grösse Γ zu berechnen. Dies nennen wir den „gefundenen Wert" der Adsorption.

Experimentelle Methoden.

A. Die Messung der Spannung (σ).

Die zu diesem Zwecke benutzte Pipette ist in Fig. 1 abgebildet. Quecksilber wurde über das Niveau der kleinern Ausbauchung aufgesaugt und dann ausfliessen gelassen, während sich der Ausfluss (c) unter der Oberfläche der Lösung befand. Bei C wurden Tropfen gebildet, und diese wurden gezählt, während das Quecksilber von A bis B

(ein Volumen von ungefähr 3 ccm) fiel. Bei Benutzung von destilliertem Wasser, das mit einem Tropfen Quecksilber frisch gekocht worden war, betrug die aus der Pipette ausgeflossene Tropfenzahl 449. Die Spannung Quecksilber/Wasser beträgt 377 Dynen pro cm, nach dem von Worthington[1]) korrigierten Quinckeschen Wert[2]). Der von Lenkewitz[3]) angegebene und von Freundlich in seiner „Kapillarchemie" verwendete Wert ist 370 Dynen/cm. In dieser Abhandlung ist aber ersterer Wert angenommen worden. Die Pipette wurde zur relativen Messung verwendet, indem die Spannung als der Tropfenzahl umgekehrt proportional betrachtet wurde.

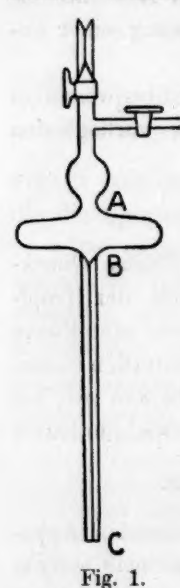


Fig. 1.

Lösungen der folgenden Stoffe sind untersucht worden: Äthylalkohol, Äther, Dextrose, Rohrzucker, Amygdalin, Acetanilid und Anilin. Alle zeigten eine grössere Tropfenzahl als 449, d. h. eine Abnahme von σ. Da die Wirkungen am ausgesprochensten beim Anilin waren, wurde dieses als geeigneter Stoff für quantitative Messungen gewählt. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte angegeben. Die Lösungen wurden in jedem Falle mit frisch gekochtem, destilliertem Wasser bereitet.

Tabelle 1.

Anilin in Wasser.

g $C_6H_5HN_2$ in 100 ccm Lösung	Tropfenzahl	Relative Spannung	Spannung in Dynen pro cm
0	449	1·000	377
0·005	456	0·985	371·3
0·01	459	0·978	368·7
0·05	462	0·970	365·7
0·10	468	0·959	361·5

Berechnung der Adsorption von Anilin.

Nehmen wir z. B. eine Lösung, die in der Hauptmenge eine Konzentration von 0·01% Anilin besitzt. Aus der σc-Kurve, welche den Zahlen der ersten und letzten Kolonne der Tabelle 1 entspricht, ergibt sich der Tangens der Kurve beim Punkte $c = 0{\cdot}01\%$ zu:

$$\frac{4 \text{ Dynen pro cm}}{0{\cdot}0001 \text{ g pro ccm}}$$

[1]) Phil. Mag. 20, 51 (1885).
[2]) Phil. Mag. 41, 261 (1871).
[3]) Lenkewitz, Dissertation, Münster 1904.

d. i.

$$-\frac{d\sigma}{dc} = 40000 \quad \text{cm.g.sec — Einheiten}$$

$$R = \frac{8{\cdot}4.10^7}{93}\ \text{Erg},$$

wo 93 das Molekulargewicht des Anilins ist.

$$T = 289^0\ \text{abs.},$$

daher ist:

$$-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} = 1{\cdot}5.10^{-8}\ \text{g pro qcm}.$$

Es sei darauf hingewiesen, dass dies ganz dieselbe Grössenordnung ist, die sich für einen andern Nichtelektrolyten, Coffein, wie auch für einfache anorganische Salze an der Ölgrenzfläche ergab. Die Substitution von Quecksilber an Stelle des Öles hat demnach einen äusserst geringen Einfluss auf die Gestalt der σc-Kurve gehabt.

Wirkungen gelösten Sauerstoffes.

Wie bereits erwähnt, betrug die von der Pipette ausgegebene Tropfenzahl, wenn frisch destilliertes Wasser verwendet wurde, 449. Nicht gekochtes Wasser gab 453 (das bedeutet eine geringere Tension). Nach 20 Sekunden langem Schütteln des gekochten Teiles an der Luft ergab sich eine Tropfenzahl von 455, während sie nach zwölfstündigem Stehen 461 betrug. Diese dauernde Abnahme der Spannung rührt höchstwahrscheinlich daher, dass gelöster Luftsauerstoff mit dem Quecksilber reagiert, denn es ist gezeigt worden, dass chemische Wirkung oder Löslichkeit (Lewis, loc. cit.) von einem ausgesprochenen Fallen der Spannung an der Grenze, an welcher die Wirkung statt hat, begleitet ist. Da direkte Bestimmungen von Γ (mittels Durchfliessenlassens eines feinen Quecksilberstrahles durch die Lösung während mehrerer Stunden) ohne Ausschluss des Sauerstoffes offenbar unmöglich gewesen wären — weil die analytische Methode ja auf einer kleinen Tropfenzahldifferenz beruht —, erwies es sich als notwendig, ein (Äthyl-) Alkohol-Wassergemisch als Lösungsmittel zu benutzen. Durch den Versuch wurde festgestellt, dass eine 20% Alkohol enthaltende Lösung geschüttelt und der Luft ausgesetzt werden konnte, ohne dass die Tropfenzahl im mindesten beeinflusst wurde. Dieses Gemisch wurde daher in allen folgenden Fällen als Lösungsmittel benutzt. Die Genauigkeit der Tropfpipettenmethode ergibt sich klar aus der Tatsache, dass für eine gegebene Lösung derselbe Wert der Tropfenzahl auf weniger als einen halben Tropfen wiedergefunden werden konnte. Es sei hervorgehoben, dass Alkohol (im Vergleich zum Anilin) einen ver-

hältnismässig geringen Einfluss auf die Spannung hat, da die Gegenwart von 20% Alkohol die Tropfenzahl von 449 auf 463 steigert, und daher wird jede Konzentrationsänderung, welche der Alkohol selbst infolge von gleichzeitiger Adsorption mit dem Anilin erleidet, völlig zu vernachlässigen sein, d. h. die Änderung könnte nur einem unmessbar kleinen Bruchteil eines Tropfens entsprechen. Jede beobachtete Änderung der Tropfenzahl vor und nach dem Hindurchschicken des Quecksilberstrahles kann unbedenklich Konzentrationsänderungen des Anilins infolge des Hinabgeführtwerdens auf die Quecksilberoberfläche zugeschrieben werden.

Da die Adsorption eine geringe Wirkung ist, wurde die Anilinkonzentration in der Hauptmasse der Flüssigkeit in der Gegend von 0·01% gewählt, denn die σc-Kurve ist in diesem Gebiet gegen kleine Konzentrationsänderungen empfindlich. Es sei bemerkt, dass wir in unsern Mitteln zur Bestimmung von Konzentrationsänderungen eines Stoffes wie das Anilin praktisch auf diese physikalische Eigenschaft beschränkt sind, da keine chemische Methode genau genug ist.

Das Anilin wurde vor dem Gebrauch frisch destilliert. Von dem Alkohol-Wasserlösungsmittel wurde ein grosser Vorrat hergestellt und seine Spannung von Zeit zu Zeit kontrolliert. Das Quecksilber wurde gereinigt, indem man es durch verdünnte Salpetersäure fliessen liess.

Tabelle 2.

Anilin in [Wasser 80%, Äthylalkohol 20%].

g Anilin in 100 ccm Lösung	Tropfenzahl	Relative Spannung	Spannung in Dynen pro cm
0	463	1·000	365·7
0·005	465	0·995	363·9
0·01	468	0·990	362·0
0·05	473·5	0·978	357·7
0·10	478·5	0·967	353·6

Die obigen Zahlen wurden sowohl mit Lösungen, die nicht geschüttelt, wie mit solchen, die stark mit Luft geschüttelt worden waren, erhalten. Es ist daher nicht zu befürchten, dass Sauerstoff auf die während der Bestimmungen von Γ beobachteten Konzentrationsänderungen eine messbare Wirkung ausübt.

Berechnung der Adsorption von Anilin (in dem neuen Lösungsmittel).

Es wurde eine Lösung hergestellt, und aus der beobachteten Tropfenzahl ergab sich, dass sie 0·007% Anilin enthielt. Durch graphisches

Auftragen der Werte der ersten und letzten Kolonne der Tabelle 2 wurde gefunden, dass:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{2{\cdot}5 \text{ Dynen pro cm}}{0{\cdot}00007 \text{ g pro ccm}}$$

$$R = \frac{8{\cdot}4 \,.\, 10^7 \text{ Erg}}{93} \qquad T = 289^0 \text{ abs.}$$

Daher:

$$-\frac{c}{RT}\,\frac{d\sigma}{dc} = 1{\cdot}0 \,.\, 10^{-8} \text{ g pro qcm.}$$

Es mag hervorgehoben werden, dass die Gegenwart des Alkohols praktisch keinen Einfluss auf die Grösse der vom Anilin hervorgerufenen Oberflächenspannungswirkungen gehabt hat.

B. Direkte Bestimmung der Adsorption von Anilin.

Der verwendete Apparat ist der in Fig. 2 dargestellte. Die Gesamthöhe betrug ungefähr 2 m. Das Gefäss A enthielt eine grosse Menge Quecksilber. Dieses floss langsam in ein unteres Gefäss B aus, welches dazu benutzt wurde, die Höhe der Quecksilbersäule so konstant wie möglich zu halten, so dass der feine Regen von Quecksilbertröpfchen, der aus dem (aus einem Paar feiner Kapillarröhren bestehenden) Ausfluss austrat, möglichst gleichförmig ausfiel. Eine Menge Quecksilber wurde in den untern Teil des Gefässes E gebracht und füllte den Gummischlauch, der die Verbindung mit dem Überlaufgefäss F herstellte. Der übrige Teil des Apparates C—E wurde mit der Anilinlösung gefüllt. Die Flüssigkeitsmenge zwischen C und D betrug 110 ccm und die Länge der Säule CD war so gewählt, dass die Quecksilbertröpfchen zu ihrer Durchmessung 5—6 Sekunden brauchten, eine Zeit, von der in frühern Untersuchungen gezeigt worden ist, dass sie zu vollkommener Adsorption reichlich genügt. Die Quecksilbertröpfchen gingen gerade durch den Hahn D, liefen am Boden zusammen, und

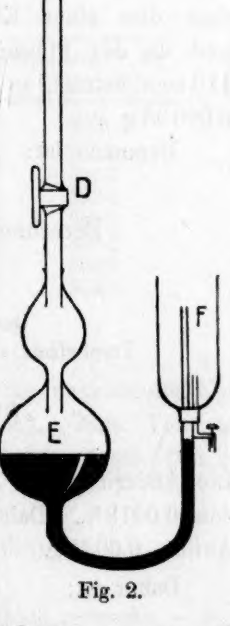


Fig. 2.

das Metall sammelte sich dann allmählich in F an. Der Zweck der Kugeln war, das Anilin, das hinunter geführt worden war, so weit wie möglich an der Rückdiffusion zu verhindern. Am Schlusse einer Bestimmung wurde der Hahn D geschlossen und die Flüssigkeit in CD auf eine Konzentrationsänderung des Anilins hin untersucht. Zur Bestimmung der durchschnittlichen Tropfengrösse des Quecksilbers wurde eine eingefettete Platte rasch in horizontaler Richtung in der Luft quer durch den herabfallenden Strahl bewegt. Die Tröpfchen vereinigten sich nicht, und so war es möglich, sie zu zählen. Nach Waschen mit Äther und nach dem Wägen des Quecksilbers wurde das durchschnittliche Volumen und daher die durchschnittliche Oberfläche von jedem Tröpfchen gefunden. Da das gesamte Volumen des hindurchgegangenen Quecksilbers bekannt war, konnte leicht die Gesamtoberfläche und daher die Adsorption pro Quadratzentimeter berechnet werden.

Bestimmung 1.

Die Oberfläche des Quecksilbers = 45000 qcm
Tropfenzahl vor der Adsorption = $467^1/_2$, $467^1/_2$
„ nach „ „ = 467, 467.

Der Unterschied ist daher von der Ordnung eines halben Tropfens. Aus den Kolonnen 1 und 2 der Tabelle 2 kann man berechnen, dass dies einer Konzentrationsänderung von 0·000 86 % entspricht, und da das Flüssigkeitsvolumen, das der Wirkung ausgesetzt war, 110 ccm beträgt, so macht die tatsächlich entfernte Menge des Anilins 0·000 95 g aus.

Demnach ist:

$$\underline{\Gamma = 2{\cdot}1 \, . \, 10^{-8} \, \mathrm{g/qcm}}$$

$$\text{Berechneter Wert } \underline{= 1{\cdot}0 \, . \, 10^{-8}.}$$

Bestimmung 2.

Quecksilberoberfläche = 65 300 qcm
Tropfenzahl vor der Adsorption = $466^1/_4$, $466^1/_4$, $466^1/_4$, $466^1/_2$
Mittel 466·3
„ nach „ „ = $465^1/_4$, $465^1/_4$, 465
Mittel 465·2.

Die Änderung der Tropfenzahl ist 1·1, entsprechend einer Änderung von 0·0019 %. Daher beträgt die aus 110 ccm entfernte Menge des Anilins 0·0021 g.

Daher ist: $\underline{\Gamma = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-8}}$ g pro qcm

Berechnet $\underline{1{\cdot}0 \, . \, 10^{-8}}$.

Bestimmung 3.

Quecksilberoberfläche = 70000 qcm
Tropfenzahl vor der Adsorption = 468, 468
„ nach „ „ = 467, 467.

Die Änderung der Tropfenzahl beträgt 1·0, entsprechend einer Änderung von 0·0017% oder 0·00187 g Anilin.

Daher: $\Gamma = 2{\cdot}7 \,.\, 10^{-8}$ g pro qcm

Berechnet $1{\cdot}0 \,.\, 10^{-8}$.

Diese Resultate stellen die genauesten bisher erhaltenen dar, obgleich die Versuchsfehler noch gross sind. Mit dieser Einschränkung ist man daher berechtigt zu behaupten, dass die Adsorption von Anilin auf der Quecksilberoberfläche in quantitativer Übereinstimmung mit der von Gibbs auf thermodynamischer Grundlage berechneten steht; die Adsorption ist demnach eine rein physikalische.

Versuche mit Caffein.

Die folgende Tabelle gibt die Werte der Spannung[1]) Quecksilber/wässerige Lösung von Caffein.

Tabelle 3.

Caffein in [Alkohol 20% — H_2O 80%].

g Caffein in 100 ccm Lösung	Tropfenzahl	Relative Spannung	Spannung in Dynen pro cm
0	489	1·000	365·7
0·025	493	0·994	363·5
0·05	494	0·989	361·7
0·10	496	0·986	360·6
0·125	497	0·984	359·8
0·25	500·5	0·977	357·3
0·50	504·5	0·969	354·4
1·0	506	0·966	353·3

Berechnung der Adsorption von Caffein.

In Versuchen mit der Öloberfläche betrug die angewandte Konzentration des Caffeins 0·114% (Lewis loc. cit.). Zum Vergleich können wir im vorliegenden Fall diese Konzentration benutzen. Das ist:

$\varrho = 0{\cdot}00114$ g pro ccm,

$-\frac{d\sigma}{dc} = 2412$ (genau so erhalten, wie beim Anilin),

[1]) Hier wurde eine Pipette mit etwas geringerer Öffnung verwendet — daher die relative Änderung in der Tropfenzahlreihe.

$$K = \frac{8{\cdot}4 \,.\, 10^7 \text{ Erg.}}{194}, \text{ wo 194 das Molargewicht des Caffeins ist,}$$

$$T = 289^0 \text{ abs.}$$

Daher:

$$-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} = 2{\cdot}2 \,.\, 10^{-8} \text{ g pro qcm.}$$

Der Wert für die Öloberfläche bei der gleichen Konzentration in der Hauptmasse der Flüssigkeit war $2{\cdot}4 \,.\, 10^{-8}$ g pro qcm. Das zeigt sehr deutlich, wie gering die spezifische Wirkung der Natur der Oberfläche ist.

Es erwies sich als unmöglich, eine direkte Bestimmung von Γ auszuführen, da es an einer analytischen Methode mangelt — selbst die Oberflächenspannungsmethode ist zu unempfindlich.

Adsorption von Natriumglykokollat.

Da bei Verwendung einer Öloberfläche für diese Substanz eine grosse Verschiedenheit zwischen den beobachteten und den berechneten Resultaten auftritt, ist es von Interesse, die Adsorption dieses Stoffes auf der Quecksilberoberfläche zu ermitteln. Die folgende Tabelle gibt die Werte der Spannung Quecksilber/Lösung von Natriumglykokollat (Merck). Es wurde dasselbe Lösungsmittel verwendet wie beim Anilin und Caffein.

Tabelle 4.

g Natriumglykokollat in 100 ccm Lösung	Tropfenzahl	Relative Spannung	Spannung in Dynen pro cm
0	489	1·000	365·7
0·01	504·5	0·969	354·4
0·02	508	0·961	351·4
0·05	509·5	0·960	351·0
0·10	511	0·957	350·0

Berechnung der Adsorption.

Wir nehmen eine Lösung, welche 0·02 % Natriumglykokollat enthält. Dann ist:

$$c = 0{\cdot}0002 \text{ g pro ccm,}$$

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{2{\cdot}7 \text{ Dynen pro cm}}{0{\cdot}0002 \text{ g pro ccm}},$$

$$R = \frac{8{\cdot}4 \cdot 10^7}{140}, \text{ wo 140 das mittlere Molekulargewicht in der Lösung ist,}$$

$$T = 289 \text{ abs.}$$

Daher:
$$-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} = 1{\cdot}5\,.\,10^{-8}\text{ g pro qcm}.$$

Direkte Bestimmung von Γ.

Die Bestimmung wurde auf ganz gleiche Weise wie beim Anilin ausgeführt.

Die Quecksilberoberfläche = 30000 qcm
Tropfenzahl vor der Adsorption = 408
" nach " " = 404·5

Demnach tritt eine Änderung von 3·5 Tropfen ein, welche (Tabelle 4, 1. und 4. Kolonne) einer Änderung von 0·01 % oder in 110 ccm einer Menge von 0·011 g entspricht.

Daher ist:
$$\Gamma = 3{\cdot}7\,.\,10^{-7}.$$

Der beobachtete Wert beträgt das 25-fache des berechneten. Der Unterschied ist daher nicht ganz so gross wie beim Öl, doch liegt er ausserhalb der Fehlergrenzen. Die einleuchtendste Erklärung der bei dieser Substanz sowohl an der Öl- wie an der Quecksilberoberfläche beobachteten Anomalie scheint die Annahme einer Gelatinierung auf der Oberfläche zu sein. Um zu versuchen, die Existenz einer solchen Schicht (die wahrscheinlich ein schlechter Elektrizitätsleiter sein würde) zu beweisen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt. Eine Menge wässeriger NH_4Cl-Lösung wurde in ein Arrheniussches Leitfähigkeitsgefäss gebracht und das Leitvermögen in der üblichen Weise gemessen. Die Elektroden wurden dann in eine ziemlich starke Lösung von Natriumglykokollat getaucht und nach einmaligem Abspülen mit destilliertem Wasser wieder in das Leitfähigkeitsgefäss eingesetzt. Nicht die geringste Änderung der Leitfähigkeit war zu beobachten. Eine schärfere Methode bestand in dem direkten Überführen der Elektroden aus der Natriumglykokollatlösung in die NH_4Cl-Lösung, aber der Erfolg war ähnlich. Wenn die gelatinöse Schicht wirklich existiert, ist diese Methode zu ihrer Entdeckung nicht empfindlich genug. Neue Versuche von F. Plogmeyer[1]) lassen aber das Bestehen einer festen oder halbfesten Oberflächenschicht im Falle wässeriger Lösungen von Stoffen, die mit Natriumglykokollat und den Farbstoffen (infolge von Hydrolyse) aller Wahrscheinlichkeit nach eine gewisse Menge entweder von Base oder von Säure in kolloidem Zustand liefern, fast sicher erscheinen. Plogmeyer verwendete eine Reihe von Farbstoffen und anorganischen Kolloiden. Die Schlussfolgerungen, zu denen er gelangt, sind:

[1]) Ber. d. d. phys. Ges. **18**, 381 (1909).

„Anorganische Kolloide verhalten sich im wesentlichen wie die Anilinfarbstoffe; es bildet sich bei beiden mit der Zeit eine Haut aus, die, falls der feste Körper lichtelektrisch empfindlich ist, in den meisten Fällen ebenfalls lichtelektrisch empfindlich ist. Elektrolyte beschleunigen die Ausbildung der Haut, Nichtelektrolyte sind ohne Einfluss. Das Gas, welches mit der Oberfläche in Berührung steht, spielt keine wesentliche Rolle . . .“ „Die Erscheinung der Ausbildung der Haut ist in allen Fällen an die kolloidale Natur der Lösung gebunden . . .“ „Der Grund der Schichtbildung liegt in der geringen Beweglichkeit der kolloidalen Teilchen.“

Die Adsorption von Quecksilbersalzen an einer Quecksilberoberfläche.

In den vorhergehenden Versuchen sind die Nichtelektrolyte Anilin und Caffein benutzt worden, um elektrische Effekte zu vermeiden. Wenn wir einen Elektrolyten verwenden, haben wir keinen Grund zur Annahme, dass die rein kapillare Adsorptionswirkung für jedes vorhandene Ion und undissociierte Salz die gleiche sein wird. Vorderhand ist es unmöglich, einem einzelnen Ion spezifische Adsorptionswirkungen zuzuschreiben, da wir in Lösung noch keine Trennung der Ionen (ohne Elektrolyse) erreicht haben. Es ist daher, und wahrscheinlich recht zutreffenderweise, angenommen worden, dass in dem komprimierten Zustand des Lösungsmittels und der Lösung, der in der Oberflächenschicht herrscht, geringe Dissociation vorhanden ist, und dass der Ausdruck für die Kapillarität sich auf undissociierte Moleküle bezieht. Tatsächlich aber müssen wir bei Elektrolyten, wegen des Bestehens einer elektrischen Potentialdifferenz an jeder Trennungsfläche, des weitern elektrokapillare Wirkungen berücksichtigen. Vor der Angabe eines Ausdrucks für die elektrokapillare Adsorption wird es indessen zweckmässig sein, die Oberflächenspannungsdaten für Merkurosulfatlösungen in Berührung mit Quecksilber anzugeben. In der folgenden Tabelle sind die von Griffith[1]) erhaltenen Resultate angeführt. Das Lösungsmittel war Wasser und enthielt keinen Alkohol. Ich habe σ in absoluten Einheiten berechnet, indem ich $\sigma_{Hg|H_2O} = 377$ Dynen/cm annahm.

Berechnung der Adsorption.

Nehmen wir eine Lösung, deren Konzentration in der Hauptmasse 0·02 % beträgt. Wie schon hervorgehoben (Lewis loc. cit.),

[1]) G. Meyer, Ann. d. Physik [3] **45**, 509 (1892). Meyer schreibt $HgSO_4$, aber in Berührung mit Quecksilber geht der grösste Teil von $Hg^{\cdot\cdot}$ in $Hg_2^{\cdot\cdot}$ über.

Tabelle 5.

Merkurosulfat in Wasser.

g Hg_2SO_4 in 100 ccm Lösung	Relative Spannung	Spannung in Dynen pro cm
0·0	1·000	377
0·0088	0·974	367
0·0177	0·904	341
0·0353	0·869	328
0·1414	0·828	312
0·2827	0·815	307
0·5655	0·812	306
1·1131	0·808	305

variiert die tatsächliche Adsorption in Grammen pro qcm bei einer sehr grossen Änderung der Konzentration der Hauptmenge der Flüssigkeit verhältnismässig wenig, so dass die für andere Stoffe schon angegebenen Adsorptionsbestimmungen miteinander ziemlich vergleichbar sind. Im gewählten Falle ist:

$$c = 0{\cdot}0002\,\mathrm{g}\ Hg_2SO_4 \text{ pro ccm},$$

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{22 \text{ Dynen pro cm}}{0{\cdot}0002\,\mathrm{g} \text{ pro ccm}},$$

$$R = \frac{8{\cdot}4\,.\,10^7}{296}, \text{ wo 296 das Molekulargewicht}$$

von Merkurosulfat ist,

$$T = 289^0 \text{ abs.}$$

Daher:

$$-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} = 2{\cdot}7\,.\,10^{-7}\,\mathrm{g} \text{ pro qcm}.$$

Eine direkte Bestimmung von Γ ist bisher noch nicht ausgeführt worden, indessen kann nach frühern Versuchen mit einfachen anorganischen Elektrolyten vorausgesehen werden, dass im wesentlichen Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den obigen Zahlen vorhanden sein wird.

Elektrokapillare Adsorption.

Wie bereits erwähnt, wird das Problem der Adsorption von Elektrolyten durch die, wie es scheint, allgemeine Tatsache erschwert, dass an der irgend zwei Phasen trennenden Grenze, ein elektrisches Potential vorhanden ist. Daher ist elektrokapillare Adsorption zu erwarten. Es ist klar, dass der einfache Gibbssche Ausdruck für die kapillare Wirkung sich nicht streng auf Fälle anwenden lässt, in welche elektrische Effekte mit eingehen, so dass seine genaue Anwendung in experimenteller Hinsicht notwendigerweise auf die Adsorption von Nichtelektro-

lyten beschränkt ist, obgleich sich herausgestellt hat, dass er die beobachteten Adsorptionswerte für einfache anorganische Salze ziemlich genau voraussagt. Die im Falle von Silbernitrat, Kaliumchlorid, Baryumchlorid und Cuprichlorid an der Oberfläche beobachteten Abweichungen müssen aller Wahrscheinlichkeit nach dem Auftreten der zu erörternden elektrokapillaren Adsorptionswirkungen zugeschrieben werden.

Kehren wir zu dem Fall des Quecksilbers in Berührung mit wässerigen Lösungen von Quecksilbersalzen zurück, so bieten sich, wenn man ihn vom elektrischen Standpunkt aus betrachtet, die folgenden Erwägungen dar. Gibbs[1]) hat eine Gleichung — welche bisher keine allgemeine Betrachtung gefunden zu haben scheint — für die Oberflächenkonzentration von Ionen an den Elektroden, wenn die von aussen angelegte E. M. K. zur Hervorbringung einer dauernden Elektrolyse nicht ausreicht, abgeleitet.

Wir können seine Resultate in einfacher Weise folgendermassen erhalten.

Wir nehmen an, dass wir eine Oberfläche S, eine Oberflächenspannung σ, die elektrische Ladung e, die Potentialdifferenz π betrachten.

Wenn U die Gesamtenergie der Oberflächenschicht darstellt, so kann U geändert werden: 1. durch Änderung der Oberfläche, 2. durch Änderung der elektrischen Ladung.

So ist:

$$dU = \sigma ds + \pi de,$$

oder:

$$d(U - \pi e) = \sigma ds - e d\pi,$$

und da $d(U - \pi e)$ ein vollständiges Differential ist, so ist:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\pi}\right)_s = -\left(\frac{de}{ds}\right)_\pi.$$

Wenn nun die Ladungen auf den „Platten" des Kondensators von Ionen herrühren (Anionen auf der einen Platte uud eine äquivalente Menge Kationen auf der andern), so wird die an jede gebundene Elektrizitätsmenge durch den Ausdruck:

$$de = \frac{dm_1}{a} \text{ oder } de = \frac{dm_2}{b}$$

gegeben, wo a und b die elektrochemischen Äquivalente des Kations, bzw. Anions sind, während dm_1 und dm_2 die entsprechenden Mengen

[1]) Scientific Papers, Englische Ausgabe **1**, 336; siehe auch Freundlich, Kapillarchemie, S. 186.

sind, von denen jede die Ladung de beträgt. Substituieren wir diese Werte in dem obigen Ausdruck, so erhalten wir:

$$\frac{dm_1}{ds} = -a\frac{d\sigma}{d\pi}; \quad \frac{dm_2}{ds} = -b\frac{d\sigma}{d\pi},$$

aber:

$$\frac{dm_1}{ds} = \Gamma_{\text{Kation}}; \quad \frac{dm_2}{ds}\ \Gamma_{\text{Anion}}.$$

Daher:

$$\Gamma_{\text{Kation}} + \Gamma_{\text{Anion}} = -(a+b)\frac{d\sigma}{d\pi}.$$

Dieser Ausdruck gibt den Betrag der elektrokapillaren Adsorption der beiden Ionen (etwa $Hg_2^{\cdot\cdot}$ und SO''_4) an der Oberfläche des Quecksilbers, denn der eben betrachtete Kondensator ist nur von molekularen Dimensionen, und beide „Platten" werden als mit der Quecksilberoberfläche verbunden betrachtet. So werden beim Durchsenden eines Quecksilberstrahles durch eine Hg_2SO_4-Lösung Kationen und Anion in äquivalenten Mengen hinabgeführt werden. Die gesamte Adsorption in einem solchen Falle (d. h. die kapillaren und elektrokapillaren Wirkungen) ist:

$$\Gamma_{\text{Salz}} + \Gamma_{\text{Kation}} + \Gamma_{\text{Anion}} = -\left\{\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} + (a+b)\frac{d\sigma}{d\pi}\right\}.$$

Auswertung des Ausdruckes für die Elektrokapillarität.

In seiner ursprünglichen Arbeit über Elektrokapillarität benutzte Lippmann im allgemeinen eine (der Luft ausgesetzte) Lösung von Schwefelsäure, und zwar ruhte die Flüssigkeit auf der Quecksilberoberfläche. Unter solchen Bedingungen besteht die adsorbierte Substanz wahrscheinlich aus Merkurosulfat. Das Quecksilber war unter den natürlichen Bedingungen (keine Anlegung einer äussern E. M. K.) gegen die Lösung positiv geladen.

Aus der von Freundlich[1]) angegebenen Kurve sieht man, dass ein mittlerer Wert für den Tangens an dem aufsteigenden Teil der Kurve

$$\frac{90 \text{ Dynen pro cm}}{0{\cdot}7 \text{ Volt}}$$

ist, oder in elektrostatischen Einheiten $\frac{d\sigma}{d\pi} = 3{\cdot}86 . 10^4$.

Wir müssen nun a und b in elektrostatischen Einheiten ausdrücken. Da 2.96500 Coulombs Elektrizität mit einem Grammion von $Hg^{\cdot\cdot}_2$ oder SO_4'' verbunden sind, so folgt, dass eine elektromagnetische Einheit verbunden ist, mit:

$$\frac{4000}{2.96500}\text{g } Hg^{\cdot} \text{ und } \frac{960}{2.96500}\text{g } SO_4'',$$

---

[1]) Kapillarchemie, S. 185.

oder dass eine elektrostatische Einheit mit $6 . 10^{-13}$ g $Hg^{\cdot}$ und $1{\cdot}66 . 10^{-13}$ g SO_4'' verbunden ist. Diese Grössen sind bzw. a und b. Substituieren wir diese Werte in dem obigen Ausdruck, so erhält man:

$$-(a+b)\frac{d\sigma}{d\pi} = 3 . 10^{-8} \text{ g pro qcm},$$

oder:
$$\Gamma_{\text{Kation}} + \Gamma_{\text{Anion}} = 3 . 10^{-8} \text{ g pro qcm}.$$

Warburg[1]) hat nach einer abweichenden Berechnungsmethode praktisch denselben Wert erhalten.

Man wird sich erinnern, dass der Ausdruck für die reine Kapillarität $-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$ in diesem Falle $2{\cdot}7 . 10^{-7}$ g pro qcm gab, so dass wir zu dem wichtigen Schluss kommen, dass die kapillare Wirkung viel grösser ist als die elektrokapillare.

Die nächste Frage, die wir zu erörtern haben, ist, ob der obige Ausdruck für die Elektrokapillarität alle elektrischen Effekte einschliesst. Die Anwendung der thermodynamischen Methode bei seiner Ableitung hat uns ziemlich klar den Mechanismus, durch den die elektrische Potentialdifferenz entsteht, und die daraus sich ergebende Anordnung der Ionen in der Oberfläche gezeigt. Das Bestehen der Potentialdifferenz hängt, wie man sieht, im wesentlichen von dem Bestreben der Oberflächenenergie, ein Minimum zu erreichen, ab. Die Erfahrung zeigt uns, dass eine grosse Oberflächenenergie mit einer grossen Oberflächenspannung Hand in Hand geht. Die Erfahrung zeigt uns weiter, dass diese Oberflächenspannung durch die Gegenwart einer elektrischen Potentialdifferenz an der Oberfläche vermindert werden kann. Daher hat, da die Oberflächenenergie einem Minimum zustrebt, die Oberflächenspanuung ein Bestreben, abzunehmen und die Potentialdifferenz ein solches, zuzunehmen. Aber die Gegenwart der Potentialdifferenz bringt in der Oberflächenschicht einen Vorrat elektrischer Energie hervor, die natürlich zuzunehmen bestrebt ist, wenn die Potentialdifferenz zunimmt. Daher muss zwischen der durch die Oberflächenspannung und der durch die elektrische Potentialdifferenz dargestellten Energie ein Gleichgewicht bestehen, und zwar muss dieses Gleichgewicht durch den Umstand bestimmt sein, dass die gesamte Energie ein Minimum hat. Diese Betrachtungsweise legt die Ansicht nahe, dass das Bestehen einer elektrischen Potentialdifferenz in erster Linie von kapillaren Wirkungen herrührt. Wenn dem also so ist, sollte der schon abgeleitete Ausdruck für die

[1]) Wied. Ann. **41**, 11 (1890).

elektrokapillare Adsorption von Kation und Anion Werte geben, die mit den auf rein elektrostatischer Grundlage durch Einführung des Nernstschen Lösungsdruckes berechneten übereinstimmen. So wollen wir wiederum unsere kondensatorähnliche Doppelschicht an der Quecksilberoberfläche betrachten. Das Quecksilber ist positiv geladen, d. h. $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen sind mit ihm verbunden. Eine äquivalente Schicht von SO_4''-Ionen bedeckt die Quecksilberoberfläche, ist aber von ihr durch eine Entfernung von annähernd molekularen Dimensionen getrennt. Ist c die Kapazität des Kondensators pro Oberflächeneinheit, Q die Elektrizitätsmenge pro Flächeneinheit und π die Potentialdifferenz, so können wir schreiben:

$$Q = c\pi.$$

Weiterhin:

$$Q = \frac{\Gamma_{\text{Kation}}}{a} = \frac{\Gamma_{\text{Anion}}}{b},$$

wo a und b dieselbe Bedeutung haben, wie vorher.

Auch ist:

$$c = \frac{K}{4\pi d},$$

wo K die dielektrische Konstante des die Platten trennenden Mediums und d die Entfernung zwischen den Platten darstellt.

Weiterhin ist:

$$\pi = \frac{RT}{ne}\log\frac{p}{P}.$$

Hierin ist e die Ladung auf einem Quecksilberion, n die Wertigkeit des Ions, P der Lösungsdruck des Metalles und p der osmotische Druck der Lösung. Daher:

$$\Gamma_{\text{Kation}} + \Gamma_{\text{Anion}} = \frac{(a+b)KRT}{4\pi dne}\log\frac{p}{P}.$$

Werten wir diesen Ausdruck für den besondern Fall einer 0·02-prozentigen (6·6.10⁻⁴-molaren) Merkurosulfatlösung aus, indem wir alle Grössen in absoluten (elektrostatischen) cm-g-sec.-Einheiten ausdrücken, so ist:

$$a = 6.10^{-13}\,\text{g}$$

$$b = 1{\cdot}66.10^{-13}\,\text{g}$$

$$K = 80$$

$$\frac{2{\cdot}3.RT}{ne} = \frac{0{\cdot}058}{2.300}$$

$$p = 1{\cdot}48.10^{-2}\,\text{Atm.}\quad P = 3{\cdot}1.10^{-16}\,\text{Atm.}$$

$$d = 6.10^{-8}\,\text{cm (Helmholtz).}$$

Daher ist: $\Gamma_{\text{Kation}} + \Gamma_{\text{Anion}} = 1{\cdot}4.10^{-7}\,\text{g/qcm}.$

Berücksichtigt man die Fehler, mit welchen wahrscheinlich d und P behaftet sind, so scheint die Annahme gerechtfertigt, dass die elektrostatische und die elektrokapillare Adsorption miteinander identisch sind.

Wenn diese Voraussetzung richtig ist, können wir den Lösungsdruck des Metalles in Ausdrücken der Oberflächenspannung der Elektrode schreiben. Wenn wir unsere Aufmerksamkeit der einen Platte des Kondensators zuwenden, etwa der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionschicht auf der Quecksilberoberfläche:

$$\Gamma_{Hg_2^{\cdot\cdot}} = -a \frac{d\sigma}{d\pi}.$$

Ausserdem:

$$\Gamma_{Hg_2^{\cdot\cdot}} = \frac{aKRT}{4\pi dne} \log \frac{p}{P}.$$

Daher ist:

$$\log P = \frac{4\pi ne}{KRT} \frac{d\sigma}{d\pi} + \log p.$$

Adsorptionsvorgänge bei der Tropfelektrode.

Einerlei, ob wir der Ansicht zustimmen, dass die Kapillarität die ausschliessliche Quelle der Potentialdifferenz an der Oberfläche ist oder nicht, so ist doch wenigstens gezeigt worden, dass elektrische Adsorptionseffekte von einer niedrigern Grössenordnung sind als die rein kapillaren. Diese Betrachtung ist von grosser Wichtigkeit mit Rücksicht auf die Verwendung der Quecksilbertropfelektrode als ein Mittel zur Erzielung der Potentialdifferenz Null. Es ist bisher immer angenommen worden, dass die durch das fallende Quecksilber hervorgebrachten Konzentrationsänderungen im wesentlichen elektrische Effekte sind, die von den relativen Werten von p und P abhängen. Es ist indessen in dieser Abhandlung gezeigt worden, dass der wichtigere Faktor bei der Hervorbringung der Konzentrationsänderungen die Kapillarität ist, und da diese bisher vernachlässigt worden ist, so dürfte das Resultat die theoretische Grundlage, auf der z. B. die Messungen von Palmaer[1]) ruhen, in hohem Masse zweifelhaft erscheinen lassen. Die Kapillaritätswirkung ist immer positiv, wie verdünnt auch die Lösung sein mag. Daher ist klar, dass bei der von Palmaer benutzten Anordnung das Bestehen der Potentialdifferenz Null zwischen dem tropfenden und dem untern ruhenden Quecksilber nicht (notwendigerweise) ein Kriterium dafür abgibt, dass eine wirkliche Nullösung erhalten worden ist. Vom theoretischen Standpunkt aus sind wir daher gezwungen, zu dem ältern, von Ostwald aus dem elektrokapillaren Maximum, nämlich 0·61 Volt, für die Normalkalomelelektrode erhaltenen Wert zurückzukehren.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 59, 129 (1907).

Zusammenfassung.

1. Es sind weitere Versuche ausgeführt worden, um den Gibbsschen Ausdruck für die Kapillarität bei der Adsorption zu bestätigen. Im vorliegenden Fall ist metallisches Quecksilber als adsorbierende Oberfläche verwendet worden.

2. Anilin wird aus Lösung in quantitativer Übereinstimmung mit dem Gibbsschen Ausdruck adsorbiert.

3. Natriumglykokollat zeigt ungefähr die gleichen Abweichungen wie an der Öloberfläche. Es sind Anhaltspunkte gegeben worden, die zeigen, dass dies auf dem kolloiden Zustand der Substanz beruht.

4. Im Falle von Elektrolyten in Lösung ist ausser dem rein kapillaren Ausdruck auch ein elektrokapillares Glied zu berücksichtigen.

Der vollständige Ausdruck für die Adsorption eines Elektrolyten lautet:

$$-\left\{\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}+(a+b)\frac{d\sigma}{d\pi}\right\}.$$

5. Die Tropfelektrode ist betrachtet worden, und es sind Gründe für die Annahme angegeben worden, dass Palmaers Resultate der der theoretischen Grundlage entbehren. Wir sind daher gezwungen, zu dem von Ostwald angegebenen Wert, nämlich 0·61 Volt für die Normalkalomelelektrode, als dem besten bisher erhaltenen Ergebnis, zurückzukehren.

Zum Schluss ergreife ich diese Gelegenheit, um Prof. W. B. Morton vom Queens College Belfast für seine Kritik und seinen Rat beim theoretischen Teil der Arbeit meinen Dank auszusprechen.

London W, Gower street,
Chemical Laboratory, University College.

Studien über Rotationsdispersion. I.

Über die Abhängigkeit der Rotationsdispersion des Weinsäurediäthylesters und des Menthols vom Lösungsmittel.

(Experimentell bearbeitet von Franz Rothgiesser.)

Von

H. Grossmann.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 3. 10.)

Von mehrern Forschern sind in den letzten 25 Jahren Versuche über den Einfluss der sogenannten indifferenten Lösungsmittel auf das optische Drehungsvermögen spontan aktiver Verbindungen angestellt worden[1]). Die meisten Autoren haben sich jedoch nur auf wenige wahllos herausgegriffene Fälle beschränkt, so dass der Ausspruch Waldens[2]): „Dieses schier unerschöpfliche Gebiet ist bisher polarimetrisch nur ganz vereinzelt und zum Teil an ungenügenden Objekten bearbeitet worden", unbedingt als zutreffend bezeichnet werden muss.

Sehr ausführliche Versuche hat besonders in der letzten Zeit Patterson[3]) mit dem Weinsäurediäthylester angestellt. Er untersuchte in seinen zahlreichen Arbeiten mehr als 30 verschiedene Lösungsmittel und studierte gleichzeitig auch eingehend den Einfluss der Temperatur auf das optische Drehungsvermögen unter Variierung der Konzentration. Leider hat er sich bisher mit dem Studium der Rotationsdispersion gar nicht beschäftigt, und doch hat Walden in seinem bereits zitierten, an wertvollen Anregungen überaus reichen zusammenfassenden Vortrag über das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper mit Recht hervorgehoben: „Die Rotationsdispersion scheint eine Eigenschaft zu sein,

---

[1]) Thomsen, Journ. für prakt. Chem. [2] **32**, 213 (1885); **34**, 79 (1886); Schneider, Lieb. Ann. **207**, 261 (1881); Schwebel, Ber. d. d. Ges. **15**, 2850 (1882); Freundler, Ann. Chim. Phys. [7] **4**, 256 (1895); J. Hein, Inaug. Diss. Berlin 1896; Winther, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 170 (1902); **45**, 355 (1903) u. **60**, 563 (1907).

[2]) Ber. d. d. Ges. **38**, 345 (1905).

[3]) Journ. Chem. Soc. **79**, 167, 477 (1901); **81**, 1097 (1902); **87**, 313 (1905); **90**, 1839 (1907); **93**, 355, 936, 1836 (1908); **95**, 321 (1909).

welche besonders prägnant die Wirkung der Natur der Radikale und Elemente am asymmetrischen Kohlenstoffatom veranschaulicht."

In der vorliegenden ersten Arbeit über Rotationsdispersion in organischen Lösungsmitteln wurde vor allem die Rotationsdispersion des Weinsäurediäthylesters in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt.

Um eine möglichst grosse Anzahl von Lösungsmitteln zu untersuchen, wurde in diesem Falle auf die Bestimmung des Einflusses der Temperatur verzichtet. Die Ablesungen wurden alle bei 20° vorgenommen.

Bei der Wahl der Lösungsmittel waren folgende Gesichtspunkte massgebend: zuerst kamen mehrere homologe Reihen bildende Flüssigkeiten in Anwendung, z. B. wurde die Untersuchung vorgenommen in sämtlichen flüssigen Chlorderivaten des Methans, des Äthans und des Äthylens; in verschiedenen aliphatischen Alkoholen: Methyl-, Äthyl- und Isobutylalkohol; in Benzol und einigen Homologen desselben wie Toluol und Metaxylol. Anderseits wurde der Einfluss der einzelnen Radikale studiert, indem Lösungsmittel mit gleichem Kern, aber verschiedenen Substituenten aneinander gereiht wurden, z. B. Chlor-, Brom- und Jodbenzol, oder auch die verschiedenen Substitutionsprodukte des Toluols wie: Benzylchlorid, Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoesäure (letztere in Form ihres Äthylesters). Interessante Resultate zeigte auch ein Vergleich von Anilin mit Dimethylanilin. Schliesslich wurden einige sonst als Lösungsmittel wenig verwandte organische Flüssigkeiten untersucht wie: Zimtaldehyd, Pyridin, Chinolin und Furfurol. Bei jedem Lösungsmittel wurden folgende drei Konzentrationen hergestellt: 30, 15 und 6 g in 100 ccm.

Die Arbeitsweise war folgende: in das abgewogene Messkölbchen von 10 ccm wurde aus einer Bürette $2^1/_2$, $1^1/_4$ und $^1/_2$ ccm des schwerflüssigen Esters fliessen gelassen. Da das spez. Gew. des Weinsäurediäthylesters ziemlich genau 1·2 beträgt, befanden sich in dem Kölbchen dann annähernd 3, 1·5 und 0·6 g des Esters. Durch eine zweite Wägung des gefüllten Kölbchens wurde die genaue Menge bestimmt, welcher Wert natürlich bei der Berechnung der spezifischen Drehung nur in Betracht kam. Das Kölbchen wurde dann mit den betreffenden Lösungsmitteln bis zur Marke aufgefüllt und in eine 1 dcm Patentröhre übergefüllt. Zur Erzeugung des farbigen Lichtes dienten die Landolt-schen Strahlenfilter.

Die weiter unten im einzelnen besprochenen tabellarisch zusammengestellten Ergebnisse enthalten die abgelesenen Winkel und die daraus berechneten spezifischen Drehungen für Weinsäurediäthylester.

Als allgemeines Resultat aus den vorliegenden Messungen ergibt sich die Tatsache, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf die Grösse des spezifischen Drehungsvermögens des untersuchten Esters sich als

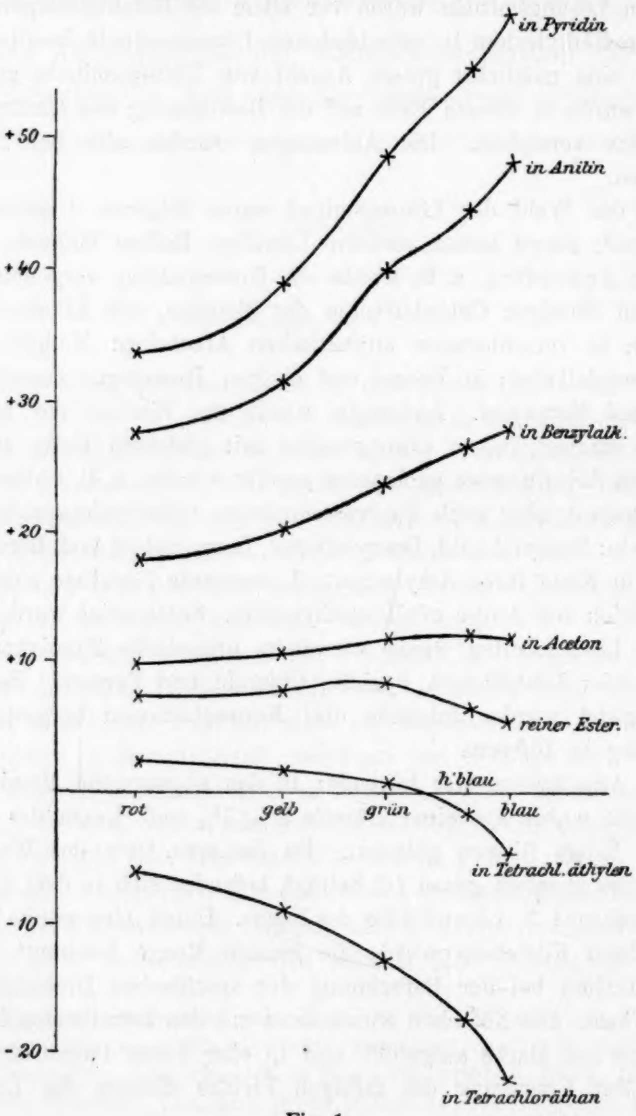


Fig. 1.

ganz enorm erwiesen hat. Zur Illustration der hier beobachteten Verhältnisse seien in Fig. 1 die Dispersionskurven von reinem Ester, sowie von Lösungen desselben in Tetrachloräthan, Tetrachloräthylen,

Aceton, Benzylalkohol, Anilin und Pyridin bei einer Konzentration von ca. 30 g Ester in 100 ccm dargestellt.

Aus der Kurve lässt sich ableiten, dass in allen denjenigen Lösungen, wo die Drehung im Rot erheblich höher liegt, als die des reinen Esters, die Dispersionskurve von Rot nach Blau ebenfalls erheblich steigt, während umgekehrt bei Tetrachloräthylen und beim Tetrachloräthan die Drehung von Rot nach Blau ständig abnimmt. Die Dispersionskurve des Esters in Tetrachloräthan liegt ja, wie aus der Tafel ersichtlich, bereits links vom optischen Inaktivitätspunkt.

Tabelle 1[1]).

Weinsäurediäthylester, gelöst in Chlorsubstitutionsprodukten des Methans, Äthans und Äthylens.

	Äthylenchlorid		Äthyliden-chlorid		Trichloräthylen		Tetrachloräthan		Pentachl. äth.	
	α	[α]	α	[α]	α	[α]	α	[α]	α	α
	30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm	
rot	− 0·64	− 2·17	− 0·45	− 1·50	− 1·44	− 4·83	− 1·90	− 6·29	+ 0·77	+ 2·57
gelb	− 1·08	− 3·66	− 0·92	− 3·07	− 1·95	− 6·54	− 2·70	− 8·93	+ 0·40	+ 1·34
grün	− 1·85	− 6·27	− 1·75	− 5·84	− 3·27	− 10·24	− 3·97	− 13·14	− 0·00	− 0·00
hellbl.	− 2·86	− 9·68	− 2·74	− 9·14	− 4·60	− 15·4	− 5·25	− 17·37	− 0·10	− 0·33
blau	− 3·97	− 13·45	− 3·79	− 12·65	− 5·40	− 18·1	− 6·75	− 22·33	− 0·80	− 2·67
	15 g		15 g		15 g		15 g		15 g	
rot	− 0·26	− 1·40	− 0·20	− 1·33	− 0·72	− 4·87	− 1·05	− 7·01	+ 0·25	+ 1·69
gelb	− 0·45	− 2·99	− 0·38	− 2·55	− 0·98	− 6·63	− 1·36	− 9·08	+ 0·18	+ 1·22
grün	− 0·95	− 6·32	− 0·89	− 5·93	− 1·65	− 11·16	− 2·00	− 13·35	− 0·81	− 0·81
hellbl.	− 1·50	− 10·01	− 1·42	− 9·45	− 2·27	− 15·36	− 2·75	− 18·36	− 0·50	− 3·38
blau	− 2·00	− 13·31	− 1·90	− 12·65	− 2·97	− 20·08	− 3·45	− 23·02	− 0·96	− 6·50
	6 g		6 g		6 g		6 g		6 g	
rot	− 0·08	− 1·33	− 0·06	− 0·99	− 0·40	− 6·52	− 0·60	− 9·88	+ 0·10	+ 1·60
gelb	− 0·13	− 2·16	− 0·11	− 1·82	− 0·58	− 9·45	− 0·79	− 13·02	+ 0·02	+ 0·34
grün	− 0·28	− 4·65	− 0·35	− 5·29	− 0·85	− 13·85	− 1·20	− 19·77	− 0·11	− 1·84
hellbl.	− 0·51	− 8·98	− 0·60	− 9·92	− 1·14	− 18·57	− 1·59	− 26·20	− 0·30	− 5·02
blau	− 0·71	− 11·80	− 0·80	− 13·24	− 1·35	− 22·00	− 1·95	− 32·13	− 0·48	− 8·04

[1]) Die genauen Werte der Konzentration ergeben sich durch Multiplikation der abgewogenen Mengen Ester in den folgenden Lösungsmitteln.

Äthylenchlorid	2·9519	Trichloräthan	0·6140
	1·5020	Tetrachloräthan	3·0226
	0·5932		1·4970
Äthylidenchlorid	2·9970		0·6070
	1·5020	Pentachloräthan	2·9942
	0·5974		1·4780
Trichloräthan	2·9837		0·5973
	1·4791		

Tabelle 2[1]).

	Methylenchl.		Chloroform		Tetrachlor-kohlenstoff		Dichloräthyl.		Trichloräthylen		Perchloräthyl.	
	α	[α]	α	[α]	α	[α]	α	[α]	α	[α]	α	[α]
	30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm	
rot	0·31	— 1·03	— 0·48	— 1·59	+ 0·40	+ 1·32	+ 1·10	+ 3·7	+ 0·08	+ 0·27	+ 0·80	+ 2·71
gelb	— 0·65	— 2·17	— 0·85	— 2·88	+ 0·15	+ 0·50	+ 1·00	+ 3·3	— 0·20	— 0·67	+ 0·57	+ 1·93
grün	— 1·58	— 5·27	— 1·71	— 5·66	— 0·45	— 1·49	+ 0·65	+ 2·2	— 0·94	— 3·16	+ 0·17	+ 0·58
hellbl.	— 2·55	— 8·51	— 2·68	— 8·87	— 1·20	— 3·99	— 0·05	— 0·2	— 1·84	— 6·19	— 0·42	— 1·42
blau	— 3·25	— 10·84	— 3·66	— 12·12	— 2·10	— 6·98	— 0·70	— 2·3	— 2·85	— 9·58	— 1·32	— 4·47
	15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g	
rot	+ 0·04	+ 0·27	— 0·23	— 1·54	+ 0·22	+ 1·47	+ 1·02	+ 6·68	+ 0·30	+ 2·05	+ 0·50	+ 3·38
gelb	— 0·12	— 0·98	— 0·43	— 2·88	+ 0·13	+ 0·87	+ 1·13	+ 7·40	+ 0·20	+ 1·37	+ 0·42	+ 2·84
grün	— 0·40	— 1·65	— 0·85	— 5·68	— 0·18	— 1·20	+ 0·91	+ 5·96	+ 0·05	+ 0·34	+ 0·21	+ 1·42
hellbl.	— 0·93	— 2·27	— 1·35	— 9·03	— 0·58	— 3·81	+ 0·83	+ 5·43	— 0·46	— 3·14	— 0·10	— 0·68
blau	— 1·34	— 2·97	— 1·89	— 12·64	— 0·95	— 6·33	+ 0·55	+ 3·60	— 1·02	— 6·96	— 0·45	— 3·04
	6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g	
rot	+ 0·08	+ 1·33	— 0·08	— 1·33	+ 0·20	+ 3·39	+ 0·36	+ 6·06	— 0·03	— 0·49	+ 0·26	+ 4·36
gelb	0·00	0·00	— 0·13	— 2·17	+ 0·18	+ 3·05	+ 0·40	+ 6·73	— 0·08	— 1·30	+ 0·26	+ 4·36
grün	— 0·16	— 2·67	— 0·31	— 5·17	+ 0·00	+ 0·00	+ 0·32	+ 5·39	— 0·27	— 4·39	+ 0·09	+ 1·51
hellbl.	— 0·30	— 5·00	— 0·47	— 7·83	— 0·10	— 1·70	+ 0·28	+ 4·71	— 0·45	— 7·32	— 0·03	— 0·50
blau	— 0·45	— 7·50	— 0·64	— 10·67	— 0·23	— 3·90	+ 0·18	+ 3·03	— 0·66	— 10·73	— 0·08	— 1·34

Betrachtet man die in den obigen Tabellen vereinigten Resultate, so ergibt sich, dass der Eintritt von Chloratomen im allgemeinen die spezifische Drehung des Esters drückt, so dass an Stelle eines rechtsdrehenden Systemes Linksdrehung auftritt[2]). Anfänglich bewirkt jedes neueintretende Chloratom eine weitere Zunahme der Linksdrehung, jedoch tritt hier ein Maximum auf, und eine Anhäufung von Chloratomen, wie beim Tetrachlorkohlenstoff und bei Perchloräthylen bewirkt wieder eine Zunahme der Rechtsdrehung. In der Reihe der Äthanderivate wird das Minimum bereits beim Tetrachloräthan erreicht, denn die

[1]) Abgewogene Menge Ester in:

Methylenchlorid	3·0030	Dichloräthylen	3·0104
	1·5005		1·5277
	0·5995		0·5940
Chloroform	3·0193	Trichloräthylen	2·9737
	1·4926		1·4639
	0·6002		0·6155
Tetrachlorkohlenstoff	3·0245	Perchloräthylen	2·9572
	1·5000		1·4808
	0·5904		0·5968

[2]) Es ist interessant, dass durch das chlorhaltige Lösungsmittel solche Anomalien in der Rotationsdispersion entstehen, wenn man bedenkt, dass auch optisch aktive Chlorverbindungen durch abnorm hohe Dispersionskoeffizienten ausgezeichnet sind. Siehe Walden, loc. cit. S. 369.

Lösungen des Esters in Pentachloräthan zeigen bereits eine durch den Nullpunkt nach rechts gehende Dispersionskurve. Leider ist das Perchloräthan fest, so dass sich der Wert der spezifischen Drehung des Esters in diesem Stoff auch als Lösungsmittel nicht ermitteln lässt. Höchst wahrscheinlich jedoch wird die Dispersionskurve aber wieder ganz ins positive Gebiet rücken.

Erwähnt sei noch, dass in isomeren Verbindungen, wie Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid, gewisse Verschiedenheiten sowohl in den beobachteten Zahlenwerten, wie in dem Verlauf der Dispersionskurven auftreten können.

Auf jeden Fall zeigen die untersuchten drei homologen Substitutionsreihen einen ganz ähnlichen Verlauf in den beobachteten Dispersionskurven. Die Erscheinung, dass Chloratome die spezifische Drehung des Esters herabdrücken, zeigt sich auch bei den folgenden Lösungsmitteln: Monochlor und Dichlorbenzol. Viel schwächer als das Chlor wirken hier Brom und Jod. Alle diese Verbindungen zeigen, wie der Ester selbst, anormale Dispersion mit einem Maximum, das stets fettgedruckt ist.

Tabelle 3[1]).

Weinsäurediäthylester gelöst in: Benzol, Monochlorbenzol, Dichlorbenzol, Brom-, Jod- und Nitrobenzol.

	Chlorbenz.		Brombenz.		Jodbenz.		Dichlorbenz.		Benzol		Nitrobenz.	
	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
	30 g in 100 ccm						30 g in 100 ccm				15 g in 100 ccm	
rot	2·47	8·23	2·10	7·07	2·15	7·14	1·73	5·75	2·10	7·03	3·60	26·1
gelb	2·60	8·67	2·16	7·27	2·25	7·47	1·78	**5·92**	2·25	**7·53**	4·25	30·8
grün	2·85	**9·56**	2·20	**7·40**	2·30	**7·64**	1·60	5·32	2·15	7·19	5·30	38·4
hellbl.	2·50	8·33	1·90	6·40	2·05	6·80	1·14	3·79	1·80	6·02	6·08	44·0
blau	2·25	7·50	1·50	5·05	1·75	5·80	0·79	2·63	1·40	4·68	6·62	48·0
	15 g		15 g		15 g		15 g		15 g			
rot	1·12	7·62	1·15	7·78	1·25	8·35	1·00	6·82	1·00	6·68		
gelb	1·23	**8·37**	1·18	7·98	1·35	**9·02**	1·15	**7·83**	1·08	**7·22**		
grün	1·18	8·03	1·20	**8·13**	1·35	9·02	1·02	6·95	0·95	6·56		
hellbl.	1·03	7·01	1·07	7·25	1·30	8·68	0·88	6·00	0·75	5·02		
blau	0·85	5·78	0·90	6·10	1·15	7·68	0·72	4·91	0·53	3·55		
	6 g		6 g		6 g		6 g		6 g			
rot	1·04	17·75	0·70	11·90	0·70	11·84	0·61	10·03	0·70	11·7		
gelb	1·15	19·62	0·75	12·75	0·75	**12·69**	0·66	**11·13**	0·74	**12·4**		
grün	1·32	22·52	0·76	**12·92**	0·74	12·51	0·66	11·13	0·69	11·6		
hellbl.	1·38	**23·58**	0·76	17·92	0·70	11·84	0·63	10·62	0·67	11·2		
blau	1·30	22·20	0·70	11·90	undurchsichtig		0·55	9·28	0·58	9·5		

[1]) Abgewogene Menge Ester.

Chlorbenzol	2·9600	Chlorbenzol	0·6047
	1·4947	Brombenzol	2·9720

Auch bei andern Substitutionsprodukten des Benzols und seiner Homologen zeigten sich gewisse Gesetzmässigkeiten. Dies wird noch deutlicher, als beim Vergleich der Einzelwerte der spezifischen Drehungen ersichtlich ist, aus der folgenden Figur, welche bei einer Konzentration von 15 g Ester in 100 ccm für rotes und blaues Licht die beobachteten spezifischen Drehungen für eine Reihe von Benzolderivaten wiedergibt.

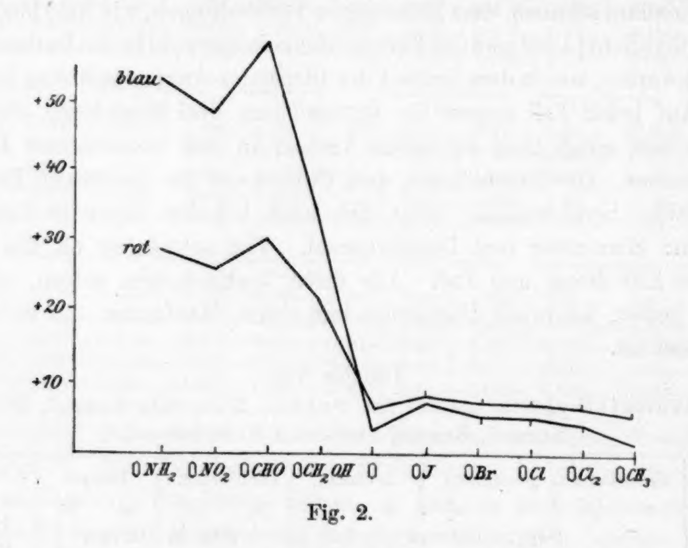


Fig. 2.

Man erkennt aus der Kurve leicht den grossen Einfluss der Amido- und der Nitrogruppe auf die spezifische Drehung. Ebenso erweist sich der Einfluss der Aldehydgruppe und der primären Alkoholgruppe als relativ bedeutend; die Halogene bewirken in einfacher Substitution keine sehr erhebliche Verringerung der spezifischen Drehung, ihnen schliesst sich vor allem auch die Methylgruppe an, welche ähnlich wie die Halogene in grösserer Anzahl die Rechtsdrehung stark herabsetzen können, wie besonders die Dispersion des *m*-Xylols zeigt.

Brombenzol	1·4700	**Dichlorbenzol**	1·4684
	0·6022		0·5915
Jodbenzol	3·0131	**Benzol**	2·9899
	1·4770		1·4961
	0·5856		0·5880
Dichlorbenzol	3·0082	**Nitrobenzol**	1·3800

Tabelle 4[1]).

Weinsäureäthylester gelöst in Toluol, *m*-Xylol, Benzylchlorid, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Zimtaldehyd und Äthylbenzoat.

	Toluol		*m*-Xylol		Benzylchl.		Benzylalk.		Benzaldeh.		Zimtald.		Äthylbenz.	
	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
	30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g in 100 ccm		30 g in 100 ccm		30 g in 100 ccm		30 g in 100 ccm		30 g in 100 ccm	
rot	+ 1·30	+ 4·33	+ 1·26	+ 4·21	2·00	6·33	5·35	17·8	7·55	25·6	4·00	13·6	4·40	14·75
gelb	1·24	4·13	1·24	4·14	2·12	7·07	6·05	20·2	8·65	29·7	4·50	15·3	4·92	16·5
grün	0·90	3·00	0·83	2·77	2·14	7·13	7·25	24·2	11·00	37·4	5·30	18·0	5·75	19·3
ellbl.	0·33	1·10	0·26	0·87	1·80	6·00	7·97	26·2	12·60	42·8	5·75	19·5	6·10	20·4
blau	0·15	0·50	0·00	0·00	1·66	5·53	8·22	27·4	13·00	44·2	—	—	6·30	21·0
	15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g	
rot	+ 0·88	+ 5·85	+ 0·54	+ 2·54	1·10	7·20	3·10	22·0	4·55	30·5	2·40	16·2	2·36	15·7
gelb	0·90	5·98	0·50	2·32	1·20	7·85	3·50	23·3	5·50	36·9	2·68	18·0	2·97	19·8
grün	0·78	5·18	0·20	1·33	1·20	7·85	4·37	29·0	6·90	46·3	3·25	21·8	3·47	21·1
ellbl.	0·55	3·66	— 0·15	— 1·00	0·98	6·41	4·86	31·9	7·96	53·4	3·45	23·2	3·75	25·0
blau	0·35	2·33	— 0·30	— 2·00	0·75	4·90	5·00	33·3	8·50	57·0	3·50	23·5	3·90	26·0
	6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g	
rot	+ 0·30	+ 4·95	0·25	4·15	0·45	7·56	1·70	28·3	1·98	34·6	1·12	18·85	1·14	19·5
gelb	0·30	4·95	0·23	3·83	0·50	8·40	1·95	32·4	2·30	39·5	1·28	21·55	1·29	22·1
grün	0·23	3·80	0·10	1·66	0·55	9·25	2·35	38·3	2·90	49·8	1·50	25·25	1·58	27·0
ellbl.	0·10	1·65	— 0·08	— 1·33	0·58	9·75	2·65	44·0	3·40	58·4	1·62	27·3	1·74	29·5
blau	0·06	1·01	— 0·15	— 2·44	0·55	9·25	2·73	45·5	3·57	61·3	1·70	28·6	1·82	31·1

Einen ähnlichen Einfluss der Methylgruppe findet man auch in der Reihe der Alkohole und beim Vergleich von Anilin mit Dimethylanilin.

---

[1]) Abgewogene Menge Ester gelöst in:

Toluol	2·9970
	1·5050
	0·6054
Xylol (meta)	2·9880
	1·5055
	0·6030
Benzylchlorid	3·0006
	1·5290
	0·5950
Benzylalkohol	2·9890
	1·5046
	0·6145
Benzaldehyd	2·9443
	1·4906
	0·5825
Zimtaldehyd	2·9417
	1·4880
	0·5944
Äthylbenzoat	2·9850
	1·5000
	0·5753

Tabelle 5[1]).

Weinsäurediäthylester in Methylalkohol, Äthylalkohol, Butylalkohol, Anilin und Dimethylanilin.

	Methylalk.		Äthylalk.		i. Butylalk.		Anilin		Dimethylanil.	
	α	[α]	α	[α]	α	[α]	α	[α]	α	[α]
	30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm	
rot	+ 2·75	+ 9·18	+ 2·15	+ 7·13	+ 1·70	+ 5·65	+ 8·22	+ 27·5	+ 1·63	+ 5·52
gelb	3·11	10·05	2·30	7·62	1·80	5·98	9·33	31·2	1·65	5·58
grün	3·38	11·3	2·36	7·82	1·48	4·95	12·00	40·2	1·45	4·90
hellbl.	3·45	11·5	2·32	7·35	1·15	3·82	13·30	44·5	1·00	3·38
blau	3·40	11·35	1·88	6·23	0·95	3·16	14·40	48·3	0·63	2·13
	15 g		15 g		15 g		15 g		15 g	
rot	1·48	9·88	1·10	7·49	0·90	6·15	4·30	28·7	+ 0·67	+ 4·55
gelb	1·72	11·5	1·21	8·24	0·88	6·00	5·15	35·0	0·62	4·21
grün	1·77	11·8	1·28	8·72	0·85	5·80	6·45	43·1	0·50	3·40
hellbl.	1·84	12·3	1·23	8·38	0·65	4·44	7·38	49·3	0·20	1·36
blau	1·20	8·0	1·15	7·83	0·53	3·62	8·00	53·5	— 0·07	— 0·48
	6 g		6 g		6 g		6 g		6 g	
rot	0·78	12·9	0·50	8·38	0·52	8·38	1·80	29·7	— 0·06	— 0·99
gelb	0·94	15·55	0·55	9·22	0·56	9·03	2·30	35·1	— 0·13	— 2·14
grün	1·00	16·55	0·57	9·55	0·58	9·34	2·70	44·5	— 0·19	— 3·12
hellbl.	1·10	18·2	0·54	9·05	0·57	9·18	3·00	49·4	— 0·44	— 7·23
blau	1·18	19·55	0·52	8·71	0·45	7·25	3·16	52·0	— 0·65	— 10·69

Substanzen, welche die spezifische Drehung des Esters wenig ändern, weisen ähnlich wie der Ester selbst ein Maximum in der Dispersionskurve auf. Ein solches Maximum wurde, abgesehen von einigen bereits aufgeführten Lösungsmitteln, beobachtet beim Aceton, Essigester und bei der Ameisensäure.

---

[1]) Abgewogene Menge Ester in:

Methylalkohol	2·9737
	1·4965
	0·6040
Äthylalkohol	3·0185
	1·4690
	0·5970
i. Butylalkohol	3·0058
	1·4643
i. Butylalkohol	0·6210
Anilin	2·9830
	1·4977
	0·6072
Dimethylanilin	2·9560
	1·4714
	0·6084

Tabelle 6[1]).

Weinsäurediäthylester gelöst in Aceton, Essigester und Ameisensäure.

	Essigester		Aceton		Ameisensäure	
	α	[α]	α	[α]	α	[α]
	15 g in 100 ccm		30 g in 100 ccm		15 g in 100 ccm	
rot			+ 2·95	9·77		
gelb			3·25	10·77		
grün			3·50	11·66		
hellblau			3·60	11·93		
blau			3·50	11·60		
	15 g		15 g		15 g	
rot	+ 1·28	+ 8·64	1·63	11·1	+ 1·30	+ 8·53
gelb	1·37	9·25	1·68	11·3	1·40	9·18
grün	1·45	9·78	1·82	12·3	1·54	10·11
hellblau	1·32	8·91	1·84	12·4	1·50	9·85
blau	1·26	8·50	1·80	12·1	1·40	9·18
			6 g			
rot			0·50	8·49		
gelb			0·54	9·17		
grün			0·60	10·20		
hellblau			0·65	11·04		
blau			0·60	10·20		

Die höchsten Werte für die spezifische Drehung wurden von den beiden Basen Pyridin und Chinolin, sowie von dem ringförmigen Aldehyd Furfurol erreicht.

Tabelle 7[2]).

Weinsäurediäthylester gelöst in Pyridin, Chinolin und Furfurol.

	Chinolin		Pyridin		Furfurol	
	α	[α]	α	[α]	α	[α]
			30 g in 100 ccm			
rot	8·42	27·7	10·02	33·4	10·00	33·4
gelb	9·45	32·2	11·60	38·7	11·70	39·1
grün	11·70	39·8	14·70	49·0	15·35	51·3
hellblau	12·80	43·5	16·75	55·8	17·65	59·0
blau	13·60	46·3	18·15	60·5	—	—

[1]) Gelöste Menge Ester in:

Essigester	1·4824	Aceton	0·5885
Aceton	3·0184	Ameisensäure	1·5230
	1·4809		

[2]) Abgewogene Menge Ester in:

Pyridin	2·9986	Chinolin	0·6075
	1·4978	Furfurol	2·9928
	0·6056		1·4710
Chinolin	2·9410		0·5743
	1·4855		

	Chinolin α	Chinolin [α]	Pyridin α	Pyridin [α]	Furfurol α	Furfurol [α]
	15 g in 100 ccm					
rot	4·00	26·9	5·20	34·7	5·65	38·4
gelb	4·65	31·3	6·15	41·1	6·70	45·5
grün	5·70	38·4	7·65	51·1	8·70	59·1
hellblau	6·25	42·1	8·80	58·8	10·00	68·0
blau	6·60	44·5	9·36	62·5	10·75	73·0
	6 g		6 g		6 g	
rot	1·65	27·2	2·13	35·2	2·21	38·4
gelb	1·90	31·3	2·46	40·6	2·51	43·7
grün	2·25	37·0	3·06	50·5	3·44	59·8
hellblau	2·50	41·2	3·53	58·3	3·70	64·4
blau	2·63	43·3	3·74	61·8	—	—

Eine Lösung von 9·0730 g Ester in 10 ccm Pyridin ergab, wie zu zu erwarten war, eine viel niedrigere spezifische Drehung.

	Pyridin α	Pyridin [α]
	90 g in 100 ccm	
rot	16·55	18·8
gelb	19·00	21·1
grün	23·10	25·6
hellblau	25·45	28·2
blau	25·80	28·6

Von grossem Interesse wäre es noch gewesen, auch die Rotationsdispersion des Esters in flüssigen Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe zu studieren, aber die mit Pentan und Amylen angestellten Versuche blieben ergebnislos, da der Ester sich in diesen Flüssigkeiten nicht löste. Das Gleiche galt leider auch vom Schwefelkohlenstoff.

Man kann sich nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen beim Studium des Apfelsäuredimethylesters, die inzwischen von Herrn Landau sehr bedeutend erweitert worden sind, mit einiger Wahrscheinlichkeit bereits im voraus ein Bild davon machen, wie ein noch nicht studiertes organisches Lösungsmittel die Rotationsdispersion beeinflussen wird, wenn man sich über die Wirkung der Radikale, welche man in dem Lösungsmittel annehmen darf, im klaren ist. Allerdings fehlt es noch sehr an Material, um quantitative Beziehungen ableiten zu können.

Betrachtet man nun noch den Einfluss, den Änderungen in der Konzentration des Lösungsmittels auf die spezifische Drehung des Esters ausüben, so findet man gleichfalls recht erhebliche Verschiedenheiten bei den einzelnen Stoffen. In jeder Lösung muss ja der Ester bei

ständig wachsender Konzentration schliesslich der spezifischen Drehung der reinen Verbindung sehr nahe kommen. Eine Reihe von Lösungsmitteln zeigen auch einen durchaus normalen Verlauf ihrer Konzentrationskurven, wie z. B. Pentachloräthan, Dimethylanilin, Jodbenzol und Benzaldehyd, welche in der folgenden Abbildung für grünes Licht aufgezeichnet sind.

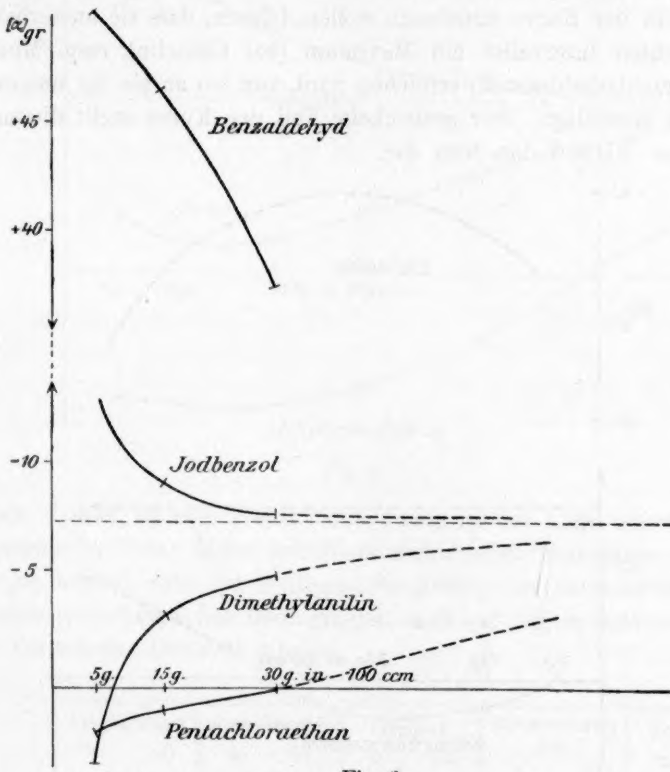


Fig. 3.

In den stark rechtsdrehenden Lösungsmitteln zeigt die Konzentrationskurve eine fallende, in dem linksdrehenden eine steigende Tendenz. Zu der letzten Klasse gehören vor allem die Konzentrationskurven der höhern Chlorsubstitutionsprodukte des Äthans und die meisten untersuchten Benzyl- und Phenylverbindungen. Ein abweichendes Verhalten weisen dagegen die Konzentrationskurven von Chinolin und Tetrachlorkohlenstoff auf. Es ergaben sich für die drei Konzentrationen 30, 15 und 6 g in 100 ccm ebenfalls bei grünem Licht für Chinolin die Werte: + 39·8; + 38·4 und + 37·0. Für Tetrachlorkohlenstoff: — 1·50; — 1·20 und ± 0·0.

Für das Intervall von 6—30 g in 100 ccm steigt also beim Chinolin die Konzentrationskurve, während sie beim Tetrachlorkohlenstoff fällt; gerade umgekehrt, wie man nach der oben aufgestellten Überlegung als den natürlichen Verlauf annehmen sollte. Da jedoch bei stetig wachsender Konzentration die spezifische Drehung auch hier schliesslich den Wert des reinen Esters erreichen muss, so müssen wir, wenn wir keinen Sprung in der Kurve annehmen wollen, folgern, dass sie ausserhalb des untersuchten Intervalles ein Maximum (bei Chinolin), resp. Minimum (bei Tetrachlorkohlenstoff) erreichen wird, von wo an sie die umgekehrte Tendenz einschlägt. Der gestrichelte Teil der Kurve stellt diesen vermutlichen Verlauf derselben dar.

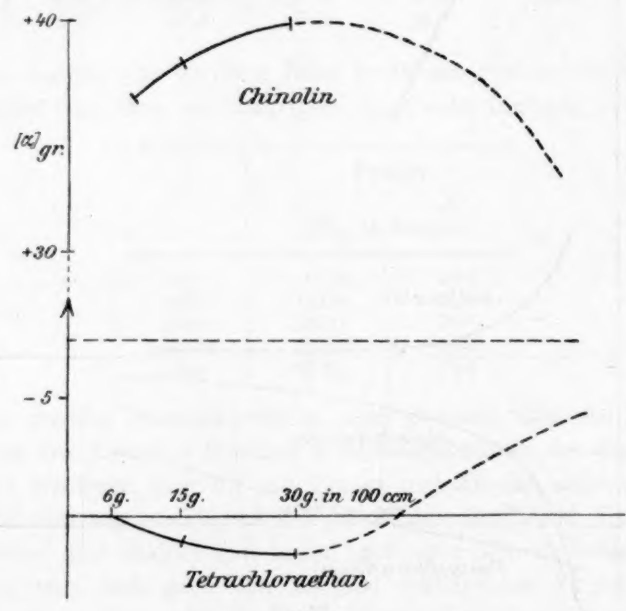


Fig. 4.

Bisweilen ist dies Maximum, resp. Minimum der Konzentrationskurve im beobachteten Intervalle nachzuweisen, wie folgende Lösungen zeigen:

g Ester in 100 ccm	Aceton	Xylol	Äthylenchlorid
		[α] g	
30	11·6	2·77	— 5·85
15	12·3	1·33	— 5·93
6	10·2	1·66	— 5·29

Worauf ist nun die grosse Veränderlichkeit der spezifischen Drehung des Esters zurückzuführen? Es erscheint nach der vorliegenden und

nach den frühern Arbeiten von Walden u. a. ausserordentlich wahrscheinlich, dass jene früher als „indifferent“ betrachteten Lösungsmittel in Wahrheit keineswegs so indifferenter Natur sind, sondern dass sie sich mit dem Weinsäureester zu labilen Additionsverbindungen ver-

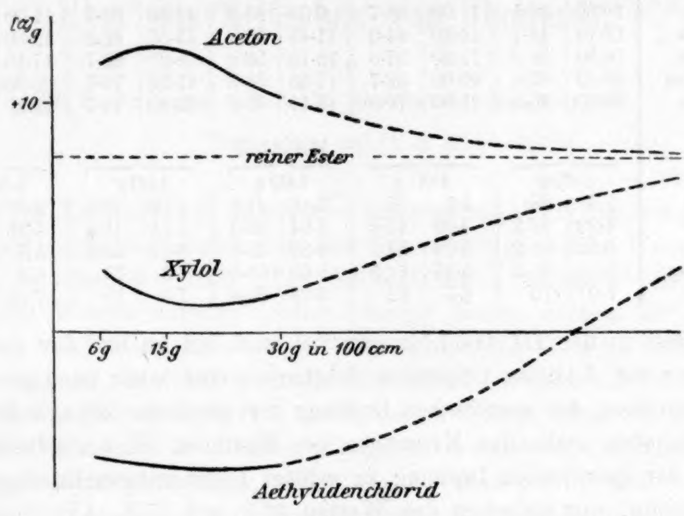


Fig. 5.

einigen. Leider ist man bisher noch wenig in der Lage, näheres über die chemische Natur dieser Additionsverbindungen auszusagen, aber es steht zu hoffen, dass bei weiterem Studium unter veränderten physikalischen und chemischen Bedingungen auch auf diesem Gebiete wesentliche Fortschritte gemacht werden.

	Äthylalkohol α	[α]	Methylenchl. α	[α]	Benzol α	[α]	Benzoesaures Äthyl α	[α]	Jodbenzol α	[α]
	3·00 g		3·00 g		3·00 g		3·00 g		3·00 g	
					Menthol					
rot	12·05	40·2	10·96	36·5	11·40	38·0	11·95	39·8	11·10	33·0
gelb	14·15	47·2	12·80	42·7	13·30	44·3	14·05	46·8	13·36	44·5
grün	18·36	61·2	16·75	55·8	17·30	57·7	18·05	60·2	17·64	58·8
hellblau	21·75	72·5	19·75	65·8	20·46	68·2	21·45	71·5	20·86	69·5
blau	23·40	78·0	21·10	70·3	22·10	73·7	23·00	76·7	22·50	75·0
					Menthol					
	1·00 g		1·00 g		1·00 g		1·00 g		1·00 g	
rot	4·10	41	3·64	36·4	3·62	36·2	3·98	39·8	3·88	38·8
gelb	4·87	48·7	4·14	41·4	4·1	41	4·64	46·4	4·35	43·5
grün	6·25	62·5	5·40	54	5·35	53·5	6·00	60	4·65	46·5
hellblau	7·35	73·5	6·5	65	6·45	64·5	7·1	71	6·74	67·4
blau	7·85	78·5	6·9	69	6·85	68·5	7·58	75·8	7·2	72

	Tetrachloräth.		Aceton		Anilin		Benzaldehyd		Pyridin	
	α	[α]	α	[α]	α	[α]	α	[α]	α	[α]
	3·00 g		3·00 g		3·00 g		3·00 g		3·00 g	
					Menthol					
rot	10·95	36·5	11·00	36·7	9·95	33·2	11·90	39·7	11·00	36·7
gelb	13·10	43·7	13·20	44·0	11·45	38·2	13·55	45.2	12·90	43·0
grün	16·90	56·3	17·20	57·3	15·15	50·2	18·20	60·7	17·10	57·0
hellblau	20·10	67·0	20·00	66·7	17·65	58·8	21·50	70·5	20·20	67·3
blau	21·10	70·3	21·00	70·0	18·45	61·5	22·40	74·7	21·20	70·7
					Menthol					
	1·00 g		1·00 g		1·00 g		1·00 g		1·00 g	
rot	3·6	36	3·5	35	3·16	31·6	4·03	40·3	3·62	36·2
gelb	4·22	42·2	4·09	40·9	3·64	36·4	4·56	45·6	4·25	42·5
grün	5·52	55·2	5·12	51·2	4·85	48·5	6·25	62·5	5·6	56
hellblau	6·56	65·6	6·25	62·5	5·63	56·3	7·3	73	6·7	67
blau	7·0	70	6·7	67	6·04	60·4	7·9	79	7·15	71·5

Dass in der Tat das Lösungsmittel auch bei an und für sich viel weniger zur Addition neigenden Substanzen eine wenn auch geringere Beeinflussung der spezifischen Drehung hervorbringen kann, sieht man an den oben stehenden Messungen des Menthols. Hier schwankte der Wert der spezifischen Drehung, in gelbem Licht untersucht, abgesehen von Anilin, nur zwischen den Werten 42·7 und 47·2, Abweichungen, die in gar keinem Verhältnis zu den enormen Schwankungen des Drehungsvermögens beim Äthyltartrat stehen. Vor allem aber zeigt sich hier ein viel geringerer Einfluss der Konzentration und im ganzen ein durchaus ähnlicher Verlauf der Dispersionskurven. Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, dass in den Menthollösungen ähnliche stabile Additionsprodukte wie beim Diäthyltartrat **nicht** bestehen.

Die vorliegende Untersuchung soll in verschiedener Hinsicht erweitert werden. Vor allem soll später der Einfluss der Temperatur auf die Rotationsdispersion in reinen und gemischten Lösungsmitteln näher studiert werden, worüber noch sehr wenige Untersuchungen vorliegen.

Berlin, Institut für Zuckerindustrie. Direktor Prof. Herzfeld.

Über das Erlöschen von Flammen.

Von

W. P. Jorissen und N. H. Siewertsz von Reesema.

(Eingegangen am 14. 3. 10.)

1. In Rutherfords Dissertatio inauguralis (1772) „de aere fixo dicto, aut mephitico" findet sich eine Beobachtung, welche Ramsay[1]) in seinem bekannten Buch: „The Gases of the Atmosphere" (1896) in folgenden Worten mitteilt: „Some burning bodies deprive air of its salubrity more easily than others. The phosphorus of urine continues to glow in air in which a candle has ceased to burn, or in which charcoal has burned until it is extinguished. Even after the absorption of all fixed air by alkalies, phosphorus burns, emitting clouds of the dry acid of phosphorus, which can be absorbed by lime-water."

Dass Phosphor in Luft brennen kann, in welcher eine Kerzenflamme erloschen ist, kann nicht befremden, denn Clowes[2]) fand (1895), dass diese Luft noch im Mittel 16% Sauerstoff enthält, eine Beobachtung, welche jedoch in fast keinem Lehr- oder Handbuch der Chemie erwähnt wird. Dass, im Gegensatz zu einer Kerzenflamme, glühende Kohle, in genügendem Überschuss gebraucht, den Sauerstoff in einem abgeschlossenen Raum praktisch total bindet, beobachtete der eine von uns[3]) noch vor kurzem.

2. Clowes hat, ausser bei der Kerzenflamme, auch bei andern Flammen untersucht, in welcher Atmosphäre sie verlöschen. Er arbeitete dabei nach zwei Methoden. Erstens liess er bei konstantem Druck die Flamme sich verlöschen in einer bestimmten Menge Luft; zweitens tauchte er die Flamme in Mischungen von Sauerstoff und Stickstoff oder von Luft und Kohlendioxyd.

Seine Beobachtungen, betreffend fünf Flammen, sind gesammelt in folgender Tabelle.

---

[1]) Nur in der Bibliothek des „British Museum" gelang es Ramsay, ein Exemplar dieser Dissertation zu finden.

[2]) Rep. Brit. Assoc. p. 658 (1895); Clowes und Teilmann, Journ. Soc. Chem. Ind. **14**, 345 (1895).

[3]) Jorissen, Chem. Weekblad **5**, 366 (1908).

Tabelle 1.

Art der Flamme	Zurückbleibende Atmosphäre			Auslöschende Atmosphäre		Auslöschende Atmosphäre		
	O_2 %	N_2 %	CO_2 %	O_2 %	N_2 %	Zugefügtes CO_2 %	O_2 %	$N_2 + CO_2$ %
Kerze[1]	15·7	81·1	3·2	16·4	83·6	14	18·1	81·9
Wasserstoff	5·5	94·5	—	6·3	93·7	58	8·8	91·2
Kohlenoxyd	13·35	74·4	12·25	15·1	84·9	24	16·0	84·0
Methan	15·6	82·1	2·3	17·4	82·6	10	18·9	81·1
Äthylen	—	—	—[2]	13·2	86·0	26	15·5	84·8

Dass der Sauerstoffgehalt bei der ersten Methode kleiner gefunden wird als bei der zweiten, ist nach Clowes[3] „very possibly due to the fact that in the case of a flame forming its own extinctive atmosfere in a confined space, the temperature of the surrounding atmosfere is finally raised considerably, and this would undoubtedly tend to keep the flame alight“ (siehe jedoch S. 169).

3. Aus den Resultaten der dritten Versuchsreihe (Tabelle 1) lässt sich folgern, dass Kohlendioxyd ein grösseres „auslöschendes Vermögen“ besitzt, als Stickstoff, was Clowes zu der Bemerkung veranlasste: „This may possibly be partly due to its high density, which renders the movement of air to feed the flame sluggish“[4]).

Wir glaubten jedoch, einen möglichen Einfluss von der spezifischen Wärme, der Wärmeleitfähigkeit und Wärmeabsorption von Kohlendioxyd in Vergleichung mit Luft untersuchen zu müssen, wobei wir die für Gewichtsmengen geltenden Zahlen umrechneten auf Volumenmengen. Es zeigte sich dann, dass ein gewisses Volumen Kohlendioxyd 1·4 mal soviel Wärme braucht, um einen Grad in der Temperatur erhöht zu werden, als ein ebenso grosses Volumen Luft[5]).

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Leitfähigkeit für Wärme bei Kohlendioxyd kleiner als bei Luft. Die Wärmeleitfähigkeitskonstanten

[1]) In Rep. Brit. Assoc. p. 658 (1895), gibt er für die Kerzenflamme 16·4% O_2, 80·5% N_2 und 3·1% CO_2. Erstgenannter von uns fand bei einer Stearinkerzenflamme in einem Raume von 1 Liter 12·4 bis 13·7% O_2 und in einem von 10 Liter 16·0 bis 16·4% O_2 [Chem. Weekblad 5, 366 (1908)].

[2]) Es war schwierig, das Äthylen brennend zu halten.

[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 14, 345 (1895).

[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 13, 1155 (1894).

[5]) Die spezifische Wärmen von Luft und Kohlendioxyd sind nämlich 0·238 und bzw. 0·217. Der Quotient der Quantitäten Wärme, welche gleiche Volumina brauchen, um sich um einen Grad der Temperatur zu erhöhen, ist also: $\frac{0·217}{0·238} \cdot \frac{1·965}{1·293} = 1·4$. Dieser Quotient ändert sich sehr wenig bei höhern Temperaturen.

(k) von Luft und Kohlendioxyd sind nämlich bzw.[1]) 0·0000555 und 0·0000322, was, bei Umrechnung auf gleichen Volumenquantitäten den folgenden Quotienten gibt:

$$\frac{322}{555} \cdot \frac{1·965}{1·293} \cdot = \frac{633}{718} \cdot$$

Da jedoch k sich bei Temperatursteigerung erhöht nach der Formel $k = k_0(1 + \gamma t)$ und γ bei Kohlendioxyd 0·0040 und bei Luft 0·0019 ist[2]), wird der Quotient bei Temperatursteigung bald 1 werden[3]), und dann wird Kohlendioxyd ein besserer Wärmeleiter sein als Luft.

Weil bei dem Erlöschen einer Flamme die spezifische Wärme und die Leitfähigkeit für Wärme der umgebenden Atmosphäre eine viel grössere Rolle spielen, als die Absorption von Wärmestrahlen, hat es wenig Einfluss, dass das Absorptionsvermögen für Wärmestrahlen bei Kohlendioxyd grösser ist als bei Luft[4]).

Das grössere „auslöschende Vermögen" von Kohlendioxyd wird also erklärt durch die grössere molekulare spezifische Wärme und die grössere Wärmeleitfähigkeit.

4. Das Erlöschen von Flammen bei obengenannten Versuchen erinnert an die Explosionsgrenzen bei Mischungen von brennbaren Gasen und Luft oder Sauerstoff. Sowohl Erhöhung als Erniedrigung des Gehaltes an brennbaren Gasen geben schliesslich eine Mischung, in welcher eine örtlich angefangene Reaktion sich nicht fortpflanzt: Sobald die bei der Reaktion gebildete Wärme nicht mehr genügt, um die umgebende Schicht zu der Temperatur zu erhitzen, die für eine schnelle Reaktion nötig ist, findet diese immer langsamer statt und wird bald im umgebenden Medium erlöschen[5]).

Der Fall, in welchem diese Grenze erreicht wird durch Zufügung eines Überschusses des brennbaren Gases, ist nun vergleichbar mit dem, wo eine Flamme dieses Gases erlischt in einer abgeschlossenen Menge Luft[6]).

5. Wünscht man, beide Fälle genau zu vergleichen, so muss man sich die Versuche in soviel wie möglich übereinstimmender Weise ausgeführt denken. Selbstverständlich muss der Einfluss von naheliegenden Wänden ausgeschlossen werden.

---

[1]) Winkelmann, Wied. Ann. **44**, 177, 429 (1891).

[2]) Winkelmann, Handb. d. Phys. II, 2 (1896).

[3]) Aus 718 $(1 + 0·0019\,t) = 633\,(1 + 0·04\,t)$ folgt für t 73°.

[4]) Winkelmann, Handb. d. Phys. II, 2 (1896).

[5]) van 't Hoff, Etudes de dyn. chim. p. 123 (1884).

[6]) Die untere Explosionsgrenze könnte man vergleichen mit dem Ausblasen einer Flamme durch einen Überschuss von Luft.

a. In der Mitte einer grossen Menge des Gemisches von brennbarem Gase und Luft lässt man einen elektrischen Funken überspringen. Örtlich findet die Umwandlung statt, wobei Wärmeentwicklung auftritt. Ist man in der Nähe der Explosionsgrenze, so kann sich wohl eine kleine Flamme bilden. Diese strebt sich auszubreiten; ihre Temperatur wird jedoch bald zu niedrig, und sie erlischt.

b. In der Mitte einer grossen Menge eines Gemisches von Sauerstoff und Stickstoff leitet man durch ein Röhrchen das brennbare Gas zu und entzündet es mittels eines elektrischen Funkens. Ist nun die Zusammensetzung des Sauerstoff-Stickstoffgemisches der Auslöschungsgrenze sehr nahe, so wird die Temperatur der Flamme bald so weit erniedrigt, dass das zugeführte Gas nicht mehr entzündet wird. Die Flamme wird also ausgelöscht. In beiden Fällen hat man eine Flamme umgeben von Gasen. Im ersten Falle sind diese Gase (brennbares Gas, Sauerstoff und Stickstoff) schon gemischt, und wird die Flamme homogen von diesen umgeben. Im zweiten Falle umgibt die Mischung von Sauerstoff und Stickstoff die Flamme grösstenteils, während das brennbare Gas einen kleinern Teil der Flamme begrenzt. Das heisse brennbare Gas kommt an der Aussenseite der Flamme in Berührung mit dem Sauerstoff und dem Stickstoff. Im ersten Falle dagegen befinden sich alle drei schon in der Flamme. In beiden Fällen werden alle drei erhitzt von der bei der Reaktion gebildeten Wärme, aber die Umgebung, an welche Wärme abgegeben wird, ist in beiden Fällen nicht ganz dieselbe.

6. Bevor wir diese Verschiedenheiten näher betrachten, möchten wir die oben erwähnte Übereinstimmung zwischen beiden Vorgängen an den experimentellen Daten prüfen.

Für diesen Zweck sind in Tabelle 2 die Zahlen gesammelt, welche von mehrern Beobachtern für die obere Explosionsgrenze gefunden worden sind.

Aus dieser Tabelle folgt, dass bei Wasserstoff, Äthylen und Acetylen die Nähe der Wand offenbar einen grossen Einfluss ausübt[1]. Bei den folgenden Berechnungen haben wir darum bei Wasserstoff und Äthylen die grösste gefundene Zahl für die obere Explosionsgrenze benutzt.

7. Zur Vergleichung des Sauerstoffgehaltes der Gasgemische bei

[1]) Eitner, Journ. f. Gasbeleucht. **45**, 113 (1902) bemerkt über die von ihm gefundenen Werte: „Sie sind durch die abkühlende Wirkung der Gefässwände beeinflusst, und die Explosionsbereiche sind infolgedessen hier enger gefunden, als sie in weiten Gefässen festzustellen sind.“

Tabelle 2.

Obere Explosionsgrenzen.					
Beobachter:	*Clowes*[1])	*Broockmann*[3])	*Roskowski*[4])	*Eitner*[5])	*Eitner*[6])
Art des Gefässes	Wahrscheinlich ein Zylinder[2])	Zylinder	Ballon von 35 ccm	Rohr Diam. 19 mm	Ballon ungef. 1 Lit.
Wasserstoff	72%	75 %	64·85%	66·4 %	75·5%
Kohlenoxyd	75 „	—	74·7 „	74·95 „	—
Methan	13 „	13·5 „	13 „	12·8 „	—
Äthylen	22 „	—	—	14·6 „	—
Acetylen	62 „	—	—	52·3 „	—

der obern Explosionsgrenze mit dem Sauerstoffgehalt in den Räumen, in welchen die Flammen derselben brennbaren Gase ausgelöscht worden waren, ist die folgende Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Sauerstoffgehalt des restierenden Gasgemisches[7])	Auslöschendes Gemisch (Sauerstoff und Stickstoff)[7])	Sauerstoffgehalt bei der obern Explosionsgrenze, berechnet aus Tabelle 2
Wasserstoff	5·5 %	6·3%	5·1— 5·9%[8])
Methan	15·6	17·4	18·2—18·3[9])
Äthylen	—	13·2	16·4[10])
Kohlenoxyd	13·35	15·1	5·3[11])

Während die Übereinstimmung bei Wasserstoff, Methan und Äthylen[12]) vorläufig befriedigend ist, wird bei Kohlenoxyd eine sehr grosse Differenz gefunden.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **14**, 1024 (1895); **15**, 418 (1896).

[2]) Denn er spricht über das Entzünden des Gemisches unten und oben („The risk of explosion is greater when the mixture is kindled from below than when it is kindled from above").

[3]) Journ. f. Gasbeleucht. **32**, 189 (1889).

[4]) Roskowski in Buntes Laboratorium, Journ. f. Gasbeleucht. **33**, 491 (1890).

[5]) Bunte, Journ. f. Gasbeleucht. **44**, 835 (1901); Eitner (mit Trautwein und Bucerius) in Buntes Laboratorium; ebendas. **45**, 1 (1902).

[6]) Vgl. Fussnote 1 Seite 166.

[7]) Siehe Seite 164.

[8]) Eitner (Ballon von 1 l), Broockmann, Clowes.

[9]) Clowes, Broockmann, Roskowski, Eitner.

[10]) Clowes.

[11]) Clowes, Roskowski, Eitner.

[12]) Nach Clowes Erfahrung ist es schwierig, das Äthylen brennend zu halten.

8. In § 5 haben wir darauf hingewiesen, dass die Umgebung der Flammen bei den drei obenerwähnten Auslöschungsvorgängen nicht ganz dieselbe ist. Kann diese Verschiedenheit die Ursache der Abweichung sein bei Kohlenoxyd? Zur Beantwortung dieser Frage werden wir die spezifische Wärme, die Leitfähigkeit für Wärme und die Absorption von Wärmestrahlen vergleichen bei Luft, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Äthylen.

Die spezifische Wärme für gleiche Volumina Luft, Kohlenoxyd[1]) oder Wasserstoff ist gleich gross, die von Methan und Äthylen ungefähr 1·4 mal grösser. Die Leitfähigkeit für Wärme ist bei gewöhnlicher Temperatur für Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Äthylen bzw. 0·9, 0·48, 0·65 und 0·72 von derjenigen für Luft. Schliesslich ist die Absorption für Wärmestrahlen bei Wasserstoff ein wenig kleiner, bei Kohlenoxyd etwas grösser und für Methan und Äthylen bedeutend grösser als für Luft[2]).

Eine Vergleichung dieser vier Gase ergibt also, dass eine Abweichung vielmehr bei Methan und Äthylen zu erwarten war als bei Kohlenoxyd. Da nun, wie aus Tabelle 3 erhellt, bei diesen Gasen die Übereinstimmung befriedigend ist, kann die Verschiedenheit der Umgebung keinen grossen Einfluss ausüben.

9. Man könnte jedoch fragen, ob die Zahlen für Kohlenoxyd der Tabelle 3 wohl zuverlässig sind.

Diejenige für die obere Explosionsgrenze steht wohl fest, denn die Übereinstimmung der von Clowes, Roskowski und Eitner gefundenen Werte ist sehr gut (vgl. Tabelle 2). Die Zahlen, welche wir damit in Tabelle 3 verglichen haben, sind nur von Clowes bestimmt worden. Wiewohl wir nicht zweifelten an der Zuverlässigkeit dieser Zahlen, haben wir doch einige Versuche in dieser Richtung — speziell mit Kohlenoxyd — angestellt. Diese könnten vielleicht auch etwas lehren über den Einfluss anderer Versuchsumstände. So haben wir das Luftvolumen gross gewählt, um den Einfluss der Wand und die Temperatursteigung zu verringern.

Wir gebrauchten eine Flasche von ungefähr 10 l, welche oben geschlossen werden konnte mittels eines Kautschukpfropfens, in welchem ein Röhrchen mit Hahn und eines für die Zufuhr des Gases steckten. Letztgenanntes Röhrchen streckte sich bis zu der Mitte der Flasche aus, war dort umgebogen und trug an seinem Ende ein Platinröhrchen.

---

[1]) Nach Mallard und Le Chatelier (Compt. rend. 93, 1014) gilt dies auch bei Temperaturen, welche bei Explosionen auftreten.

[2]) Winkelmann, Handb. d. Physik II, 2 (1896).

In der Nähe des Bodens besass die Flasche einen Tubus, der mittels eines Kautschukschlauches mit einem Reservoir verbunden war, gefüllt mit gesättigter Kochsalzlösung. Nachdem das Kohlenoxyd (Sauerstoffgehalt 0·3%) während einiger Zeit am Platinröhrchen gebrannt hatte, tauchten wir die Flamme in die Flasche, drückten den Pfropfen gut fest und schlossen den Hahn. Mit obengenanntem Reservoir hielten wir jetzt den Druck in der Flasche konstant. Da die Flamme einige Zeit vor dem Erlöschen sehr wenig leuchtend ist, waren einige Kochsalz enthaltende Asbestfasern in der Nähe der Flamme befestigt, und fand die Beobachtung statt bei schwacher Beleuchtung des Laboratoriums. Sobald die Flamme erlosch, wurde die Gaszufuhr geschlossen. Nach Abkühlung und Mengung wurde der Inhalt analysiert. Bei zwei Versuchen enthielt das restierende Gemisch 11·2% Sauerstoff, also eine Zahl von derselben Ordnung, wiewohl etwas kleiner als die, welche von Clowes bestimmt worden war.

Sodann wurde untersucht, in welchem Gemische von Sauerstoff und Stickstoff eine Kohlenoxydflamme beim Eintauchen ausgelöscht wird. Das Kohlenoxyd enthielt jetzt 0·25% Sauerstoff. Das Sauerstoff-Stickstoffgemisch befand sich in einem Glaszylinder mit einem Inhalt von $2^1/_2$ l. War der Sauerstoffgehalt 11·5, bzw. 10·5%, so fand keine Auslöschung der schnell eingetauchten Flamme statt; wohl geschah dies bei einem Sauerstoffgehalt von 9·5%. Die Grenze lag also bei ungefähr 10%.

Auch mit der Wasserstoffflamme wurden einige Versuche gemacht. Der Sauerstoffgehalt des restierenden Gasgemisches in der Flasche war 4·0 bis 4·4% (die Flamme brannte 11 bis 19 Minuten). Beim Eintauchen einer Wasserstoffflamme in Sauerstoff-Stickstoffgemische lag die Grenze zwischen 3·5 und 4·0% Sauerstoff.

Dass die Eintauchversuche sowohl bei Kohlenoxyd als bei Wasserstoff eine niedrigere Zahl ergaben als die mit der Flasche, ist in Widerspruch mit den Resultaten von Clowes (siehe S. 164). Über die Grösse der von ihm gebrauchten Flasche und Zylinder ist aber nichts bekannt. Die von uns gefundenen Zahlen sind jedoch von derselben Ordnung als die von Clowes, und das ist vorläufig Hauptsache.

10. Dass eine Kohlenoxydflamme bei konstantem Druck in einem abgeschlossenen Raume bei einem viel grössern Sauerstoffgehalt ausgelöscht wird als eine Wasserstoffflamme, ist auffallend. Die Gase zeigen doch Übereinstimmung in mancher Hinsicht. Sie besitzen z. B. dieselbe molekulare spezifische Wärme und verbinden sich pro Molekül mit einem Atom Sauerstoff, wiewohl mit einer ziemlich verschiedenen

Wärmetönung, denn $CO + O = CO_2 + 68{\cdot}0$ Kal. und $H_2 + O = H_2O$ gasf. $+ 58{\cdot}1$ Kal.

Da nach Le Chatelier für CO_2 und H_2O (Dampf) cp, bzw. $6{\cdot}5 + 0{\cdot}0037\,T$ und $6{\cdot}5 + 0{\cdot}0029\,T$ ist, werden die Temperaturen der Kohlenoxyd- und Wasserstoffflammen in Luft wohl nicht viel verschieden sein[1]). Le Chatelier und Boudouard[2]), denen die grosse untere Explosionsgrenze[3]) des Kohlenoxydes auffallend erschien, sagen: „Parmi les gaz combustibles, l'oxyde de carbone occupe une place à part. Sa limite élevée d'inflammabilité, la lenteur de la propagation de sa flamme indiquent une résistance à l'oxydation que sa chaleur élevée de combustion n'aurait pas fait prévoir. Il se comporte un peu parmi les gaz comme l'aluminium parmi les métaux."

Ein näheres Studium über das Auslöschen einer Kohlenoxydflamme in Gemischen von Kohlenoxyd und Luft und von Sauerstoff und Stickstoff wird vielleicht das eigentümliche Verhalten von Kohlenoxyd aufzuklären vermögen. Gelingt dies nicht, auch dann kann — hier und anderswo — die Erforschung der Erscheinungen beim Aufhören einer Reaktion manche interessante Tatsache zum Vorschein bringen, wie es der Fall gewesen ist beim Studium des wahrnehmbaren Beginnes chemischer Vorgänge[4]).

Und die Untersuchung nach der Abhängigkeit der untern Explosionsgrenze von der Temperatur, welche man örtlich im Gasgemisch auftreten lässt, wird vielleicht bei Temperaturen, bei welchen nur langsame Oxydation stattfindet, zu einer Oxydationsdruckgrenze führen, wie sie bei Phosphor z. B. schon beobachtet worden ist.

---

[1]) Valerius berechnete aus Versuchen von Bunsen für diese Temperaturen bzw. 1430° und 1254° [Müller-Pouillet-Pfaundler, Lehrb. d. Physik **3** [4], 567 (1907)], also bei Kohlenoxyd eine 175° höhere Temperatur. Da Féry [Compt. rend. **137**, 909 (1903)] die Temperatur der Wasserstoffflamme in Luft auf 1900° bestimmte, sind die Zahlen von Valerius wohl zu niedrig. In Sauerstoff fand Haber, dass die Wasserstoffflamme eine 200—300° höhere Temperatur hat als die Kohlenoxydflamme (nämlich 2800—2900° gegen 2600°); Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 181 und **67**, 343.

[2]) Compt. rend. **126**, 1344 (1898).

[3]) Nach ihnen 15·9 (nach Clowes, Roskowski und Eitner bzw. 13, 14·6 und 16·5).

[4]) Siehe u. a. van't Hoff, Etudes de dyn. chim.

Leiden, Anorg. chem. Lab. d. Univ., November 1909.

Bemerkung zur Abhandlung des Herrn G. Tammann: Über Kristallarten, welche nur bei hohen Drucken absolut stabil sind.

Von

A. Skrabal.

(Eingegangen am 18. 4. 10.)

In seiner im Arrheniusjubelband erschienenen Arbeit[1]) bemerkt Herr Tammann, dass sich Regeln über die Ausscheidungsfolge von Formen verschiedener Stabilität zurzeit nicht aufstellen lassen, und dass der in der Ostwaldschen Stufenregel nach dieser Richtung vorliegende Versuch zu Schlüssen führt, welche mit der Erfahrung nicht im Einklang stehen. Demgegenüber möchte ich darauf verweisen, dass mir die Stufenregel in der Form, welche ich ihr vor einger Zeit[2]) gegeben habe, mit dem Beobachtungsmaterial nicht im Widerspruch zu stehen scheint. Ich habe nämlich gezeigt, dass zwischen der Geschwindigkeit eines Vorganges und der Stabilität der Reaktionsprodukte insofern ein Zusammenhang besteht, als bei langsamem Verlauf die stabilen Endprodukte, bei gehörig raschem Verlauf aber weniger stabile Produkte zunächst entstehen. Demnach wäre die Stufenregel in der Fassung, in welcher sie bisher ausgesprochen wurde, als ein Grenzgesetz aufzufassen, dem die natürlichen Vorgänge um so mehr unterliegen, je grösser ihre Geschwindigkeiten sind.

In dieser präzisierten Form habe ich die Stufenregel bei allen Reaktionen in homogenen Systemen, welche ich bisher kinetisch untersuchte, bestätigt gefunden. Ich neige zur Ansicht, dass sich dieselbe auch bei Vorgängen in heterogenen Gebilden als zutreffend erweisen wird. Wenigstens scheint mir die von Tammann herangezogene Ausscheidung des Kohlenstoffes aus seinen Lösungen nicht im Widerspruch mit ihr zu sein. Aus der Gusseisenschmelze kann sowohl Graphit als auch der weniger stabile Diamant abgeschieden werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 569 (1909).

[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 529 (1908).

Die Tatsache, dass unter gewöhnlichen Verhältnissen anstatt Diamant nur Graphit oder fast nur Graphit gefunden wird, spricht — wie Herr Tammann zutreffend bemerkt — nicht dafür, dass der weniger stabile Diamant zunächst ausgeschieden wird, denn letzterer ist nach Tammann bei der eutektischen Temperatur des Gusseisens gerade so beständig, dass die sekundäre Umwandlung des Diamanten in Graphit ausgeschlossen ist. Hier ist also der stabile Graphit das primäre Produkt der Ausscheidung. Hingegen kann nach den Versuchen von H. Moissan bei schneller Abkühlung aus kohlenstoffreichen Schmelzen Diamantbildung eintreten. Im Gegensatz zu Moissan ist Tammann der Ansicht, dass letztere nicht dem Einfluss des Druckes zuzuschreiben ist. Es bleibt dann nur noch übrig, als Ursache der primären Bildung der weniger stabilen Form des Kohlenstoffes die schnelle Abkühlung und die damit verbundene rasche Ausscheidung des Kohlenstoffes anzusehen. Beide Erfahrungstatsachen stehen nicht mit der bisherigen, wohl aber mit der präzisierten Stufenregel im Einklang.

Wien, Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule.

Verdampfungsstudien. IV.

Von

H. v. Jüptner.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 10.)

Für die Ausdehnung der Flüssigkeiten benutzt man gewöhnlich empirische Gleichungen von der Form:

$$v = v_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \cdots),$$

während Mendelejeff hierfür schon 1884 die Gleichung:

$$v = \frac{v_0}{1 - kt}$$

vorgeschlagen hat, die sich auch in die Form:

$$v = v_0(1 + kt + k^2t^2 + k^3t^3 + \cdots)$$

bringen lässt.

Setzen wir in der Mendelejeffschen Gleichung $t = T - 273$, so wird $v = \frac{v_{273}}{1 + 273k - kT}$, und wir erhalten für $T = 0$:

$$v_0 = \frac{v_{273}}{1 + 273k}$$

oder:

$$v_{273} = v_0(1 + 273k).$$

Somit wird:

$$v = \frac{v_0(1 + 273k)}{1 + 273k - kT},$$

oder:

$$\frac{v_0}{v} = \frac{1 + 273k - kT}{1 + 273k},$$

$$= 1 - \frac{k}{1 + 273k} \cdot T.$$

Nun sind die Volumina den Dichten verkehrt proportional, d. h. es ist $\frac{v_0}{v} = \frac{D}{D_0}$, so dass wir erhalten:

$$D = D_0\left(1 - \frac{k}{1 + 273k} \cdot T\right).$$

Die Mendelejeffsche Gleichung besagt somit, dass nicht die Volumina, sondern die Dichten lineare Temperaturfunktionen seien.

Nun haben sich (van 't Hoff, Vorlesungen über physik. Chemie, III) bezüglich der Volumenverhältnisse von Flüssigkeiten und ihren gesättigten Dämpfen folgende Regeln ergeben:

1. Die kritische Dichte D_k ist das 3·73- (oder rund 3·7-)fache der der theoretischen Gasdichte[1]).

2. Die Regel von den übereinstimmenden Zuständen.

3. Die Regel von der geraden Mittellinie[2]).

4. Die Dichte beim absoluten Nullpunkt ist die vierfache der kritischen Dichte, während sie nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung nur die dreifache sein sollte.

Fig. 1 stellt die wichtigsten dieser Verhältnisse im Diagramm dar.

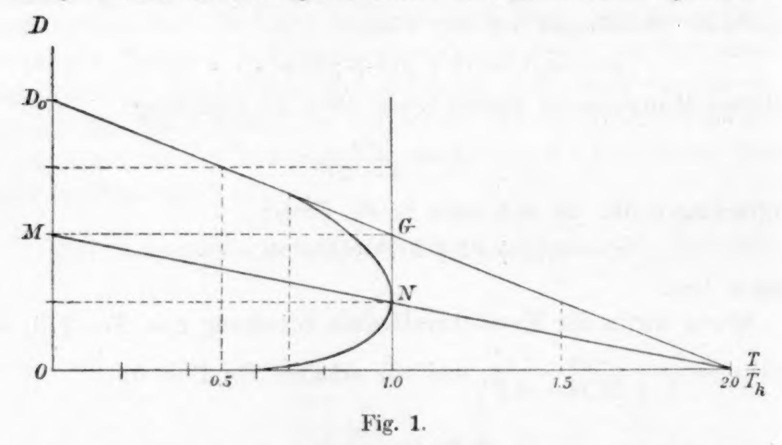


Fig. 1.

Bis etwa $T = 0{\cdot}7\,T_k$ ändert sich die Dichte der Flüssigkeiten tatsächlich linear mit der Temperatur. Bis hierher gilt also die Mendelejeffsche Gleichung, und wir erhalten daher:

$$D = 4\,D_k - 2\,D_k \cdot \frac{T}{T_e}$$

$$= 4\,D_k\left(1 - \frac{T}{2\,T_k}\right) = D_0\left(1 - \frac{T}{2\,T_k}\right).$$

Es wird somit $\dfrac{kT}{1 + 273k} = \dfrac{T}{2\,T_k}$ oder: $k = \dfrac{1}{2\,T_k - 273}$.

Der Ausdruck $-\dfrac{1}{2\,T_k} = -\dfrac{k}{1 + 273\,k}$ ist nichts anderes, als der Temperaturkoeffizient der Flüssigkeitsdichte.

[1]) Siehe auch Jüptner: Verdampfungsstudien, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 603 und 713 (1908).

[2]) Jüptner, loc. cit. S. 360 ff.

Anderseits ergibt sich aus der Mendelejeffschen Gleichung:

$$v = v_0 \frac{1 + 273k}{1 + 273k - kt}$$

$$= \frac{v_0}{1 - \frac{kt}{1 + 273k}},$$

und wir erhalten für den Ausdehnungkoeffizienten:

$$\frac{v - v_0}{T} = \frac{k}{1 + 273k} + \left(\frac{k}{1 + 273k}\right)^2 T + \cdots$$

$$= \frac{1}{2T_k} + \frac{1}{4T_k^2} \cdot T + \cdots$$

Hieraus ergibt sich:

1. Der Temperaturkoeffizient der Dichte und der thermische Ausdehnungskoeffizient haben entgegengesetzte Vorzeichen.

2. Der Ziffernwert beider wird umso kleiner, je höher die kritische Temperatur liegt, wie folgende Beispiele zeigen:

Körper	T_k	$\frac{v - v_0}{T}$	$\frac{1}{2T_k}$
PBr_3	714°	0·00085	0·0007
$(C_2H_5)_2O$	467	0·0015	0·0011

Dementsprechend kann der Ausdehnungskoeffizient von Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur niedrig ist, grösser werden, als im Gaszustand, z. B. beim Wasserstoff ($T_k = 29$), wo ersterer neunmal so gross ist, als letzterer[1]). Der Temperaturkoeffizient der Dichte wird hier $\frac{1}{2T_k} = 0{\cdot}01724$. Aus diesem Grunde ist auch der (lineare) Ausdehnungskoeffizient des amorphen Quarzes so niedrig, nämlich = 0·0000003[2]).

3. Der Temperaturkoeffizient der Dichte bleibt (bis etwa $T = 0{\cdot}7\,T_k$) konstant, während der Ausdehnungskoeffizient mit der Temperatur wächst.

4. Der Ziffernwert des letztern ist grösser, als jener des erstern, und zwar um $\left(\frac{k}{1 + 273k}\right)^2 T + \left(\frac{k}{1 + 273k}\right)^3 T^2 + \cdots$

So haben wir beispielsweise für PBr_3 und $T = 273$.

---

[1]) Dewar, British Association, 1902.

[2]) Scheel, Ber. d. d. physik. Ges. 1903, 119.

$$\frac{v - v_0}{T} = 0{\cdot}00085.,$$

$$\frac{1}{2\,T_k} = \frac{k}{1 + 273\,k} = 0{\cdot}0007$$

$$\overline{\frac{v - v_0}{T} - \frac{1}{2\,T_k} = \mathbf{0{\cdot}00015}},$$

$$\left(\frac{k}{1 + 273\,k}\right)^2 T + \left(\frac{k}{1 + 273\,k}\right)^3 T^2 = \mathbf{0{\cdot}000157}.$$

Und für Äther ($T = 273$).

$$\frac{v - v_0}{T} = 0{\cdot}0015,$$

$$\frac{1}{2\,T_k} = 0{\cdot}0011$$

$$\overline{\frac{v - v_0}{T} - \frac{1}{2\,T_k} = \mathbf{0{\cdot}0004}}$$

$$\left(\frac{k}{1 + 273\,k}\right)^2 T + \left(\frac{k}{1 + 273\,k}\right)^3 T^2 = \mathbf{0{\cdot}00043}.$$

Für höhere Temperaturen gibt die Mendeljeffsche Gleichung allerdings keine genügende Übereinstimmung, und muss man sich dann der vom Verfasser aufgestellten empirischen Gleichungen bedienen[1]). Es sind folgende Gleichungen:

$$\frac{D_{fl} + D_d}{2\,D_k} = 2 - \frac{T}{T_k},$$

$$\frac{D_{fl} - D_d}{2\,D_k} = 2\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}} - b\sqrt[3]{\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^2 + \frac{d\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)}{e^{\frac{T}{T_k}} + 1}}$$

und:
$$\frac{D_{fl}}{D_k} = \frac{D_{fl} + D_d}{2\,D_k} + \frac{D_{fl} - D_d}{2\,D_k}.$$

Die folgenden Beispiele sollen dies zeigen:

I. Fluorbenzol.

$$T_k = 559{\cdot}55,$$

$$\frac{1}{2\,T_k} = \frac{k}{1 + 273\,k} = 0{\cdot}000894,$$

$$v_T = v_0(1 + 0{\cdot}000894\,T + 0{\cdot}000894^2\,T^2 + \cdots),$$

$$b = 0{\cdot}194,$$

$$d = 0{\cdot}129,$$

$$e = 50.$$

---

[1]) Jüptner, „Verdampfungsstudien", Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 260 ff. (1908).

T	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ beob.	$\frac{D_{fl}}{D_k} = 4\left(1 - \frac{T}{2T_k}\right)$ $= 4(1 - 0{\cdot}000894\,T)$	Δ_1	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ ber. nach *Jüptner*	Δ_2
272·27	2·9561	3·0264	— 0·0703	2·9592	— 0·0031
289·3	2·9082	2·9654	— 0·0642	2·9035	— 0·0023
303·9	2·8487	2·9133	— 0·0646	2·8547	— 0·0060
320·25	2·7933	2·8548	— 0·0615	2·7988	— 0·0055
338·75	2·7299	2·7886	— 0·0587	2·7339	— 0·0040
358·1	2·6617	2·7194	— 0·0577	2·6626	— 0·0009
367·3	2·6278	2·6865	— 0·0587	2·6288	— 0·0010
382·0	2·5728	2·6300	— 0·0572	2·5714	+ 0·0014
393·25	2·5271	2·5937	— 0·0666	2·5290	— 0·0019
410·4	2·4575	2·5288	— 0·0713	2·4578	— 0·0003
423·8	2·4006	2·4809	— 0·0803	2·4006	± 0
434·85	2·3517	2·4414	— 0·0897	2·3508	+ 0·0009
444·25	2·3099	2·4078	— 0·0979	2·3065	+ 0·0034
452·8	2·2695	2·3772	— 0·1077	2·2714	— 0·0019
460·4	2·2312	2·3500	— 0·1188	2·2020	+ 0·0290
473·6	2·1625	2·3028	— 0·1403	2·1607	+ 0·0008
484·95	2·0994	2·2622	— 0·1628	2·1007	— 0·0009
499·7	2·0083	2·2095	— 0·2012	2·0062	+ 0·0021
519·7	1·8638	2·1380	— 0·2742	1·8617	— 0·0021
536·0	1·7071	2·0797	— 0·3726	1·7113	— 0·0042
544·5	1·5967	2·0493	— 0·4526	1·6080	— 0·0113
550·0	1·5072	2·0296	— 0·5224	1·5173	— 0·0101
555·0	1·4010	2·0117	— 0·6107	1·3997	+ 0·0013
559·55	1·0000	1·9954	— 0·9954	1·0000	± 0

Die nach des Verfassers Gleichung berechneten Werte stimmen mit den beobachteten recht gut überein, während die nach Mendelejeff berechneten mit steigender Temperatur rasch wachsende Abweichungen zeigen.

Es ist nun sehr auffallend, dass von $T = 460{\cdot}4\left(\frac{T}{T_k} = 0{\cdot}832\right)$ angefangen, die Werte von $\frac{D_d}{D_k}$ und Δ_1 einander fast gleich werden, wie folgende Zahlen zeigen.

T	Δ_1	$\frac{D_d}{D_k}$	$\Delta_1 + \frac{D_d}{D_k}$	Δ_2
272·27	— 0·0703	+ 0·0002	— 0·0701	— 0·0031
289·3	— 0·0642	+ 0·0003	— 0·0645	— 0·0023
303·9	— 0·0646	+ 0·0001	— 0·0647	— 0·0060
320·25	— 0·0615	+ 0·0016	— 0·0599	— 0·0055
338·75	— 0·0587	+ 0·0047	— 0·0540	— 0·0040
358·1	— 0·0577	+ 0·0106	— 0·0471	— 0·0009
367·3	— 0·0587	+ 0·0144	— 0·0443	— 0·0010
382·0	— 0·0572	+ 0·0214	— 0·0358	+ 0·0014

T	Δ_1	$\frac{D_d}{D_k}$	$\Delta_1 + \frac{D_d}{D_k}$	Δ_2
393·25	— 0·0666	+ 0·0282	— 0·0384	— 0·0019
410·4	— 0·0713	+ 0·0414	— 0·0299	— 0·0003
423·8	— 0·0803	+ 0·0538	— 0·0265	± 0
434·85	— 0·0897	+ 0·0662	— 0·0235	+ 0·0009
444·25	— 0·0979	+ 0·0787	— 0·0192	+ 0·0034
452·8	— 0·1077	+ 0·0858	— 0·0219	— 0·0019
460·4	— 0·1188	+ 0·1120	— 0·0068	+ 0·0290
473·6	— 0·1403	+ 0·1273	— 0·0130	+ 0·0008
484·95	— 0·1628	+ 0·1481	— 0·0147	— 0·0009
499·7	— 0·2012	+ 0·1983	— 0·0074	+ 0·0021
519·7	— 0·2742	+ 0·2711	— 0·0029	— 0·0021
536·0	— 0·3726	+ 0·3673	— 0·0053	— 0·0042
544·5	— 0·4526	+ 0·4426	— 0·0100	— 0·0113
550·0	— 0·5224	+ 0·5145	— 0·0079	— 0·0101
555·0	— 0·6107	+ 0·6153	+ 0·0046	+ 0·0013
559·55	— 0·9954	+ 1·0000	+ 0·0046	± 0

Ein Blick auf Fig. 1 zeigt, dass diese Übereinstimmung keineswegs ein Zufall ist, sondern sich unmittelbar aus der Regel von der geraden Mittellinie ergibt. Verschieben wir die Kurven unseres Diagramms so, dass die Linie MN horizontal liegt, also nach MN'

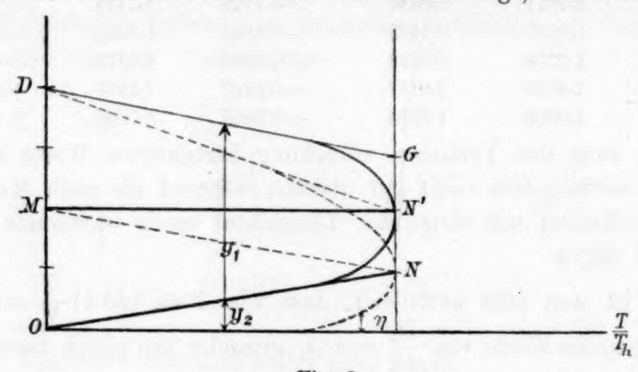


Fig. 2.

kommt (Fig. 2), so wird unsere Kurve symmetrisch zu dieser Linie, und wir erhalten für die beiden Kurvenäste folgende Gleichungen:

$$y_1 = 2 + 2 - \frac{T}{T_k} - \frac{D_d}{D_k} = 2 + 2 - \frac{T}{T_k} - \eta,$$

$$y_2 = 2 - 2 + \frac{T}{T_k} + \frac{D_d}{D_k} = 2 - 2 - \frac{T}{T_k} - \eta,$$

wobei $\frac{D_d}{D_k} = \eta$ gesetzt wurde.

Ebenso erhalten wir für die ursprüngliche Kurve:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 4\left(1 - \frac{T}{2T_k}\right) - \eta = 4\left(1 - \frac{\Theta}{2}\right) - \eta$$

und:
$$\frac{D_d}{D_k} = \eta.$$

Da nun nach frühern (loc. cit.):

$$\eta = \frac{D_d}{D_k} = 1 + (1-\Theta) - 2\sqrt[3]{(1-\Theta)} + b\sqrt[3]{(1-\Theta)^2} - \frac{d(1-\Theta)}{e\Theta+1}$$

ist, wird:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 4\frac{(2-\Theta)}{2} - 1 - (1-\Theta) + 2\sqrt[3]{(1-\Theta)} - b\sqrt[3]{(1-\Theta)^2} + \frac{d(1-\Theta)}{e\Theta+1}$$

$$= 1 + (1-\Theta) + 2\sqrt[3]{(1-\Theta)} - b\sqrt[3]{(1-\Theta)^2} + \frac{d(1-\Theta)}{e\Theta+1}$$

$$= 2 - \frac{T}{T_k} + 2\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}} - b\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^2} + \frac{d(T_k - T)}{eT + T_k}$$

$$= 2 - \frac{T}{T_k} + \frac{2}{\sqrt[3]{T_k}}\sqrt[3]{T_k - T} - \frac{b}{\sqrt[3]{T_k^2}}\sqrt[3]{(T_k - T)^2} + \frac{d(T_k - T)}{eT + T_k}.$$

Nun ist für Fluorbenzol:

$$\sqrt[3]{T_k} = \sqrt[3]{559 \cdot 55} = 8 \cdot 24,$$

$$\frac{2}{\sqrt[3]{T_k}} = 0 \cdot 2427,$$

$$\sqrt[3]{T_k} = 67 \cdot 9,$$

$$\frac{0 \cdot 194}{\sqrt[3]{T_k^2}} = 0 \cdot 00283,$$

$$\frac{0 \cdot 129}{T_k} = 0 \cdot 00023;$$

Man erhält nämlich für Fluorbenzol:

$$\frac{D_{fl}}{D} = 2 - \frac{T}{T_k} + \frac{2}{\sqrt[3]{T_k}}\sqrt[3]{T_k - T} - \frac{0 \cdot 194}{\sqrt[3]{T_k^2}}\sqrt{(T_k - T)^2} + \frac{0 \cdot 129(T_k - T)}{50T + T_k},$$

für grössere Werte von T wird also $\frac{0 \cdot 129}{50T + T_k}$ noch viel kleiner als $0 \cdot 00023$ werden. Dies gilt aber noch mehr für den Ausdruck $\frac{0 \cdot 129}{50T + T_k}(T_k - T)$, wie folgende Zahlen zeigen:

	$\frac{0 \cdot 129}{50T + T_k}$	$\frac{0 \cdot 129}{50T + T_k}(T_k - T)$
$T = 1^{\circ}$	$= 0{\cdot}00021$	$= 0{\cdot}0571$
$= 2$	$= 0{\cdot}00019$	$= 0{\cdot}0515$
$= 3$	$= 0{\cdot}00018$	$= 0{\cdot}0488$
$= 10$	$= 0{\cdot}00012$	$= 0{\cdot}0314$
$= 20$	$= 0{\cdot}00008$	$= 0{\cdot}0202$
$= 50$	$= 0{\cdot}00004$	$= 0{\cdot}0089$
$= 100$	$= 0{\cdot}000023$	$= 0{\cdot}0040$
$= 200$	$= 0{\cdot}000012$	$= 0{\cdot}0009$

Dieses Glied kann somit für höhere Temperaturen ohne Bedenken vernachlässigt werden, und selbst bei niedern Temperaturen wird seine Vernachlässigung keinen sehr bedeutenden Fehler verursachen [1]).

Wir kommen somit zu folgenden einfachern Näherungsgleichungen:

a) Für niedere Temperaturen:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 4\left(1 - \frac{T}{2\,T_k}\right) = 2\,(2 - \Theta) = 2 + 2\,(1 - \Theta)$$

b) Für höhere Temperaturen:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 2 - \Theta - 2\sqrt[3]{1 - \Theta} - 0{\cdot}194\sqrt[3]{(1 - \Theta)^2}$$

$$\frac{D_d}{D_k} = 2 - \Theta - 2\sqrt[3]{1 - \Theta} + 0{\cdot}194\sqrt[3]{(1 - \Theta)^2}$$

Mittels der erstern Gleichung erhalten wir:

Θ	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (berechn.)	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (beob.)	Differenz
0	4·000	(3·870) [2])	— 0·130
0·487	3·026	2·9561	— 0·070
0·517	2·966	2·9012	— 0·065
0·543	2·914	2·8487	— 0·065
0·572	2·856	2·7933	— 0·063
0·605	2·790	2·7299	— 0·060
0·640	2·720	2·6617	— 0·058
0·656	2·688	2·6278	— 0·059
0·683	2·634	2·5728	— 0·061
0·702	2·596	2·5271	— 0·069
0·733	2·534	2·4575	— 0·076
0·757	2·486	2·4006	— 0·085
0·777	2·446	2·3517	— 0·094
0·794	2·412	2·3099	— 0·102
0·809	2·382	2·2695	— 0·112
0·832	2·336	2·2312	— 0·105
0·846	2·308	2·1625	— 0·145
0·867	2·268	2·0994	— 0·169
0·893	2·214	2·0083	— 0·206

[1]) Für $T = 0$ einen Fehler an 0·129.

[2]) van't Hoff, Vorlesungen.

Die zweite Gleichung gibt:

$1-\Theta$	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (berechn.)	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (beob.)	Differenz
1·000	3·806	(3·870)	+ 0·066
0·513	2·990	2·956	— 0·034
0·483	2·933	2·901	— 0·032
0·457	2·882	2·849	— 0·033
0·428	2·825	2·793	— 0·032
0·395	2·758	2·730	— 0·028
0·360	2·685	2·662	— 0·023
0·344	2·650	2·628	— 0·022
0·317	2·590	2·573	— 0·017
0·298	2·547	2·527	— 0·020
0·267	2·474	2·458	— 0·016
0·243	2.416	2·401	— 0·015
0·223	2·365	2·352	— 0·013
0·206	2·320	2·310	— 0·010
0·191	2·279	2·270	— 0·009
0·168	2·212	2·231	+ 0·019
0.154	2·170	2·163	— 0·007
0·133	2·103	2·099	— 0·004
0.107	2·013	2·008	— 0·005
0·071	1·866	1·864	— 0.002
0·042	1·716	1·707	— 0·009
0·027	1·610	1·597	— 0·003
0·017	1·519	1·507	— 0·012
0·008	1·400	1·401	+ 0·001
0·000	1·000	1·000	± 0·000

Die dritte Gleichung endlich liefert folgende Werte:

$1-\Theta$	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (berechn.)	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (beob.)	Differenz
0·344	0·038	0·012	— 0·026
0·317	0·044	0·018	— 0·026
0·298	0·049	0·024	— 0·025
0·267	0·060	0·035	— 0·025
0·243	0·070	0·047	— 0·023
0·223	0·081	0·058	— 0·023
0·206	0·092	0·070	— 0·022
0·191	0·103	0·082	— 0·021
0·168	0·124	0·094	— 0·030
0·154	0·138	0·119	— 0·019
0·133	0·163	0·145	— 0·018
0·107	0·201	0·187	— 0·014
0·071	0·276	0·268	— 0·008
0·042	0·370	0·369	— 0·001
0·027	0·444	0·450	+ 0·006
0·017	0·515	0·524	+ 0·009
0.008	0·616	0·615	— 0·001
0·000	1·000	1·000	± 0·000

Die Werte der zweiten und dritten Tabelle zeigen bezüglich der Temperaturen über 0·65 T_k eine ganz ausgezeichnete Übereinstimmung, so dass die benutzten Gleichungen wohl sehr gut zur Berechnung von Flüssigkeits- und Dampfdichten in der Nähe des kritischen Punktes dienen können.

Weniger gut stimmen die Werte der ersten Gleichung, was wohl daher rührt, dass D_d nicht gleich $4\,D_k$, sondern nach **van't Hoff** (Vorlesungen) $= 3{\cdot}870\,D_k$ ist. Wir können aber hier, ganz ähnlich wie früher[1]) die Gleichung:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 2\,[1 + 0{\cdot}935\,(1 - \Theta)]$$
$$= 2 + 1{\cdot}87\,(1 - \Theta)$$

benutzen, mittels welcher wir erhalten:

$1 - \Theta$	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (berechn.)	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (beob.)	Differenz
1·000	3·870	(3·870)	± 0·000
0·513	2·959	2·956	— 0·003
0·483	2·903	2·901	— 0·002
0·457	2·855	2·849	— 0·006
0·428	2·804	2·793	— 0·011
0·395	2·739	2·730	— 0·009
0·360	2·673	2·662	— 0·011
0·344	2·643	2·628	— 0·015
0·317	2·593	2·573	— 0·020
0·298	2·557	2·527	— 0·030
0·267	2·499	2·458	— 0·041
0·243	2·454	2·401	— 0·053
0·223	2·417	2·352	— 0·065
0·206	2·385	2·310	— 0·075
0·191	2·357	2·270	— 0·087
0·168	2·314	2·231	— 0·083

Diese Gleichung gibt bis $T = 0{\cdot}65\,T_k$ recht gute Übereinstimmung, so dass sie — zusammen mit der zweiten Gleichung — für die Berechnung der Flüssigkeitsdichten von Fluorbenzol Verwendung finden können.

Diese Gleichungen können wir nun zur Berechnung des Flüssigkeitsvolumens bei verschiedenen Temperaturen benutzen und erhalten:

a) für niedere Temperaturen:

---

[1]) Verdampfungsstudien I, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 361 (1908).

$$v_{fl} = \frac{v_k}{3{\cdot}87 - 1{\cdot}87\,\frac{T}{T_k}} = \frac{v_k}{3{\cdot}87 - 0{\cdot}00334\,T}$$

$$= (0{\cdot}2584 + 0{\cdot}000223\,T + 0{\cdot}0000019\,T^2 + \cdots)\,v_k$$

$$\frac{d.v}{dT} = 0{\cdot}000223 + 0{\cdot}0000038\,T$$

b) für höhere Temperaturen

$$v_{fl} = \frac{v_k}{2 - \frac{T}{T_k} - 2\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}} + 0{\cdot}194\sqrt[3]{\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^2}}.$$

Letzterer Ausdruck ist allerdings recht kompliziert.

In einer frühern Abhandlung wurde [1]) darauf hingewiesen, dass, wenn der van der Waalssche Ausdruck $\pi = \frac{a}{v^2}$ gilt,

$$\frac{\pi_{fl} + \pi_d}{\pi_k} = \frac{D_{fl}^2 + D_d^2}{D_k^2}$$

wird. Ebenso erhalten wir dann aber auch

$$\frac{\pi_{fl} - \pi_d}{\pi_k} = \frac{D_{fl}^2 - D_d^2}{D_k^2}.$$

Letztere Grösse ist für die Verdampfungserscheinungen wichtig. Wir finden hierfür weiter:

$$\frac{\pi_{fl} - \pi_d}{\pi_k} = \frac{D_{fl} + D_d}{D_k} \cdot \frac{D_{fl} - D_d}{D_k}$$

$$= 4\,[1 + \alpha'(1 - \Theta)]\left[2\sqrt[3]{1 - \Theta} - b\sqrt[3]{(1 - \Theta)^2} + \frac{d(1 - \Theta)}{e\,\Theta + 1}\right]$$

$$= 4\left[2(1 - \Theta)^{1|3} - b(1 - \Theta)^{2|3} + \frac{d}{e\,\Theta + 1}(1 - \Theta)^{3|3} - 2\alpha'(1 - \Theta)^{4|3}\right.$$

$$\left. + \alpha' b(1 - \Theta)^{5|3} - \frac{d}{e\,\Theta + 1}(1 - \Theta)^{6|3}\right].$$

Für höhere Temperaturen können wir, ebenso wie früher, die die Glieder mit $\frac{d}{2\,\Theta + 1}$ vernachlässigen und erhalten so:

$$\frac{\pi_{fl} - \pi_d}{\pi_k} = 4\,[2\,(1 - \Theta)^{1|3} - b(1 - \Theta)^{2|3} - 2\alpha'(1 - \Theta)^{4|3} + \alpha' b(1 - \Theta)^{5|3}].$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 618 (1908) (unter Annahme eines konstanten a).

Durch Einsetzen der Werte $a' = 0{\cdot}935$ und $b = 0{\cdot}194$ für Fluorbenzol erhalten wir:

$$\frac{\pi_{fl} - \pi_d'}{\pi_k} = 4\,[2\,(1-\Theta)^{1/3} - 0{\cdot}194\,(1-\Theta)^{2/3} - 1{\cdot}87\,(1-\Theta)^{4/3} + 0{\cdot}1814\,(1-\Theta)^{5/3}]$$

Mit dieser Gleichung erhält man folgende Werte:

$1-\Theta$	$\frac{\pi_{fl}-\pi_d}{\pi_k}$
0·0	0·0000
0·1	3.2128
0·2	3·5840
0·3	3·6036
0·4	3·4252
0·5	3·1192
0·6	2·7236
0·7	2·2424
0·8	1·6872
0·9	1·1184

Die Werte steigen anfangs mit wachsendem $1-\Theta$, wie dies ja auch zu erwarten steht; von $1-\Theta = 0{\cdot}4$ angefangen, nehmen sie aber wieder ab, was wohl auf die Vernachlässigung zweier Glieder zurückzuführen ist.

Für niedere Temperaturen hingegen können wir $\frac{D_d}{D_k}$ vernachlässigen und finden:

$$\frac{\pi_{fl}}{\pi_k} = \left(\frac{D_{fl}}{D_k}\right)^2 = [2 + 1{\cdot}87\,(1-\Theta)]^2$$
$$= 4\,[1 + 0{\cdot}935\,(1-\Theta)]^2$$
$$= 4\,[1 + 1{\cdot}87\,(1-\Theta) + 3{\cdot}469\,(1-\Theta)^2]$$

Mittels dieser Gleichung erhalten wir folgende Werte:

$1-\Theta$	$\frac{\pi_{fl}}{\pi_k}$	π_k (in Atm.)[1]	früher berechn. Werte	von π_k[2])
1·0	25·480	7028·9	—	—
0·9	22·072	6088·8	—	—
0·8	18·944	5225·9	—	—
0·7	16·096	4440·2	—	—
0·6	13·528	3731·8	—	—
0·5	11·248	3102·9	(3100)	(2360)
0·4	9·312	2568·8	(2700)	(2040)
0·3	7·504	2070·8	(2300)	(1760)
0·2	6·056	1670·6	(1900)	(1450)
0·1	4·880	1348·4	(1300)	(1100)
0·0	4·000	1103·4	(362)	(275·86)

[1]) Berechnet aus $\pi_k = 3p_k = 275{\cdot}86$ At.

[2]) Verdampfungsstudien II, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 610 und 607 (1908). Dort wird gezeigt, dass der wahre Wert zwischen den beiden gegebenen liegen müsse.

Berechnet man sich in gleicher Weise aus der vorigen Tabelle die für höhere Temperaturen gültigen Werte von $\pi_{fl} - \pi_d$ und stellt sie mit den früher (loc. cit.) gefundenen zusammen, so erhält man:

$1 - \Theta$	$\frac{\pi_{fl} - \pi_d}{\pi_k}$	$\pi_{fl} - \pi_d$ (in Atm.)	früher gefunden	
0	0·0000	0·0	0	
0·1	3·2128	886·4	(1000)	(1500)
0·2	3·5840	988·8	(1400)	(1850)
0·3	3·6036	994·0	(1750)	(2300)
0·4	3·4252	944·8	(2050)	(2700)
0·5	3·1192	860·4	(2360)	(3100)

also nur bei den höchsten Temperaturen ($T = 0{\cdot}1\, T_k$) eine annähernde Übereinstimmung. Die Ursache liegt offenbar in der Änderung von a.

2. Ammoniak.

$$T_k = 404^0$$

$$\frac{1}{2\,T_k} = \frac{k}{1 + 273k} = 0{\cdot}001238$$

$$v_T = v_0 (1 + 0{\cdot}001238\, T + 0{\cdot}001238^2\, T^2 + \cdots)$$

$$b = 0{\cdot}1$$

$$d = 0{\cdot}14$$

$$e = 200$$

Wir finden zunächst wieder aus $\frac{D_{fl}}{D_k} = 4\left(1 - \frac{T}{2\,T_k}\right)$, sowie nach den empirischen Gleichungen des Verfassers folgende Werte:

T	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ beob.	$\frac{D_{fl}}{D_k} = 4\left(1 - \frac{T}{2\,T_k}\right)$ $= 4(1 - 0{\cdot}001238\, T)$	Δ_1	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ ber. nach *Jüptner*	Δ_2
0	—	4·0000		4·0400	
223	2·9218	2·8956	+ 0·0262	2·9212	+ 0·0006
228	2·8971	2·8708	+ 0·0263	2·8954	+ 0·0017
233	2·8718	2·8460	+ 0·0258	2·8694	+ 0·0024
238	2·8466	2·8216	+ 0·0250	2·8463	+ 0·0003
243	2·8214	2·7968	+ 0·0246	2·8167	+ 0·0047
248	2·7958	2·7720	+ 0·0238	2·7895	+ 0·0063
253	2·7702	2·7472	+ 0·0230	2·7624	+ 0·0078
258	2·7445	2·7224	+ 0·0221	2·7358	+ 0·0087
263	2·7181	2·6976	+ 0·0205	2·7078	+ 0·0103
268	2·6912	2·6728	+ 0·0184	2·6805	+ 0·0107
273	2·6643	2·6480	+ 0·0163	2·6514	+ 0·0129
278	2·6366	2·6232	+ 0·0134	2·6224	+ 0·0142
283	2·6079	2·5984	+ 0·0095	2·5932	+ 0·0147

T	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ beob.	$\frac{D_{fl}}{D_k} = 4\left(1 - \frac{T}{2T_k}\right)$ $= 4(1 - 0.001238\,T)$	Δ_1	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ ber. nach *Jüptner*	Δ_2
288	2·5789	2·5740	+ 0·0049	2·5631	+ 0·0158
293	2·5492	2·5492	± 0·0000	2·5329	+ 0·0163
298	2·5181	2·5244	— 0·0063	2·5016	+ 0·0165
303	2·4866	2·4996	— 0·0130	2·4705	+ 0·0161
308	2·4534	2·4748	— 0·0214	2·4375	+ 0·0159
313	2·4101	2·4500	— 0·0399	2·4044	+ 0·0057
318	2·3828	2·4252	— 0·0424	2·3715	+ 0·0113
323	2·3462	2·4004	— 0·0542	2·3365	+ 0·0097
328	2·3080	2·3756	— 0·0676	2·3015	+ 0·0065
333	2·2706	2·3508	— 0·0802	2·2645	+ 0·0061
338	2·2311	2·3264	— 0·0953	2·2238	+ 0·0073
343	2·1903	2·3016	— 0·1113	2·1880	+ 0·0023
348	2·1475	2·2768	— 0·1293	2·1469	+ 0·0012
353	2·1025	2·2520	— 0·1495	2·1043	— 0·0020
358	2·0554	2·2272	— 0·1718	2·0599	— 0·0045
363	2·0058	2·2024	— 0·1966	2·0132	— 0·0074
368	1·9546	2·1776	— 0·2230	1·9626	— 0·0080
373	1·8	2·1528	— 0·3528	1·9087	— 0·1087
404	1·0	2·0000	— 1·0000	1·0000	± 0·0000

Benutzen wir zur Berechnung der Flüssigkeitsdichten nach Mendelejeffs Formel sowie nach Jüptner statt der frühern die Gleichungen:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 2[1 + 1{\cdot}04(1 - \Theta)] = 2 + 2{\cdot}08(1 - \Theta)$$

beziehungsweise:

$$\frac{D_{fl} + D_d}{D_k} = 1 + 1{\cdot}04(1 - \Theta),$$

so erhalten wir die nachstehenden Werte:

$1 - \Theta$	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ beob.	$\frac{D_{fl}}{D_k} = 2 + 2{\cdot}08(1 - \Theta)$	Δ'	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ ber. nach *Jüptner*	Δ''
1	(4·08)	4·08	± 0·	4·08	± 0·
0·4485	2·9218	2·9329	— 0·0111	2·9391	— 0·0173
0·4356	2·8971	2·9060	— 0·0089	2·9128	— 0·0157
0·4233	2·8718	2·8805	— 0·0087	2·8863	— 0·0145
0·4124	2·8466	2·8577	— 0·0111	2·8628	— 0·0162
0·3985	2·8214	2·8289	— 0·0075	2·8326	— 0·0112
0·3861	2·7958	2·8031	— 0·0073	2·8049	— 0·0091
0·3738	2·7702	2·7775	— 0·0073	2·7756	— 0·0054
0·3614	2·7445	2·7517	— 0·0072	2·7503	— 0·0058
0·3490	2·7181	2·7259	— 0·0078	2·7218	— 0·0037

$1-\Theta$	$\frac{D_fl}{D_k}$ beob.	$\frac{D_fl}{D_k} = 2 + 2{\cdot}08(1-\Theta)$	Δ'	$\frac{D_fl}{D_k}$ ber. nach *Jüptner*	Δ''
0·3366	2·6912	2·7001	— 0·0089	2·6940	— 0·0028
0·3243	2·6643	2·6745	— 0·0102	2·6644	— 0·0001
0·3199	2·6366	2·6654	— 0·0288	2·6432	— 0·0066
0·2995	2·6079	2·6230	— 0·0151	2·6052	+ 0·0027
0·2871	2·5789	2·5972	— 0·0183	2·5746	+ 0·0043
0·2748	2·5492	2·5716	— 0·0224	2·5439	+ 0·0053
0·2624	2·5181	2·5458	— 0·0277	2·5121	+ 0·0060
0·2500	2·4866	2·5200	— 0·0334	2·4805	+ 0·0061
0·2376	2·4534	2·4942	— 0·0408	2·4470	+ 0·0064
0·2252	2·4101	2·4684	— 0·0583	2·4134	— 0·0033
0·2129	2·3828	2·4428	— 0·0600	2·3800	+ 0·0028
0·2005	2·3462	2·4170	— 0·0708	2·3445	+ 0·0017
0·1881	2·3080	2·3912	— 0·0832	2·3090	— 0·0010
0·1757	2·2706	2·3655	— 0·0949	2·2715	— 0·0009
0·1634	2·2311	2·3399	— 0·1088	2·2303	+ 0·0008
0·1510	2·1903	2·3141	— 0·1238	2·1940	— 0·0037
0·1386	2·1475	2·2883	— 0·1408	2·1524	— 0·0049
0·1262	2·1025	2·2625	— 0·1600	2·1093	— 0·0068
0·1139	2·0554	2·2369	— 0·1815	2·0645	— 0·0111
0·1015	2·0058	2·2111	— 0·2053	2·0173	— 0·0115
0·0891	1·9546	2·1853	— 0·2307	1·9662	— 0·0116
0·0767	1·8	2·1596	— 0·3596	1·9118	— 0·1118
0·0000	1·0000	2·0000	— 1·0000	1·0000	± 0·0000

Auch hier können wir die seinerzeit entwickelten Gleichungen (loc. cit.) vereinfachen, wenn wir bedenken, dass:

$$\sqrt[3]{T_k} = \sqrt[3]{404} = 7{\cdot}3925$$

$$\frac{2}{\sqrt[3]{T_k}} = 0{\cdot}2705$$

$$\sqrt[3]{T_k^2} = 54{\cdot}649$$

$$\frac{0{\cdot}1}{\sqrt[3]{T_k}} = 0{\cdot}00183$$

und:

$$\frac{0{\cdot}14}{T_k} = 0{\cdot}000347$$

ist.

Für Ammoniak erhalten wir den Ausdruck:

$$\frac{D_{fl}}{D_d} = 2 - \frac{T}{T_k} + \frac{2}{\sqrt[3]{T_k}}\sqrt[3]{T_k - T} - \frac{0{\cdot}1}{\sqrt[3]{T_k^2}}\sqrt[3]{(T_k - T)^2} + \frac{0{\cdot}14(T_k - T)}{200\,T + T_k}$$

in welchem für grosse Werte von T der Ausdruck $\frac{0 \cdot 14}{200\,T + T_k}$ noch viel kleiner wird als 0·000347, wie folgende Zahlen zeigen:

$T =$	$\frac{0 \cdot 14}{200\,T + T_k}$	$\frac{0 \cdot 14}{200\,T + T_k}(T_k - T)$
1°	= 0·000232	= 0·0933
= 2	= 0·000174	= 0·0699
= 3	= 0·000139	= 0·0557
= 10	= 0·000054	= 0·0213
= 20	= 0·000032	= 0·0123
= 50	= 0·000013	= 0·0046
= 100	= 0·000009	= 0·0027
= 200	= 0·000003	= 0·0006

Da somit das letzte Glied für höhere Temperaturen ohne weiteres vernachlässigt werden kann, gelangen wir zu folgenden einfachern Näherungsgleichungen:

a) Für niedere Temperaturen:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 4\left(1 - \frac{T}{2\,T_k}\right) = 2(2 - \Theta) = 2 + 2(1 - \Theta)\ ^{1)}$$

beziehungsweise:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 2[1 + 1 \cdot 04(1 - \Theta)]\ ^{1)}$$

b) Für höhere Temperaturen:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 2 - \Theta + 2\sqrt[3]{1 - \Theta} - 0 \cdot 1\sqrt[3]{(1 - \Theta)^2}$$

und:

$$\frac{D_d}{D_k} = 2 - \Theta - 2\sqrt[3]{1 - \Theta} + 0 \cdot 1\sqrt[3]{(1 - \Theta)^2}$$

Die erste dieser Gleichungen gibt folgende Werte:

$1 - \Theta$	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (berechn.)	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (beob.)	Differenz
1	3·9000	—	
0·4485	2·9209	2·9218	+ 0·0009
0·4356	2·8923	2·8971	+ 0·0048
0·4233	2·8685	2·8718	+ 0·0033
0·4124	2·8458	2·8466	+ 0·0008
0·3985	2·8161	2·8214	+ 0·0053
0·3861	2·7895	2·7958	+ 0·0063
0·3738	2·7620	2·7702	+ 0·0082
0·3614	2·7353	2·7445	+ 0.0092
0·3490	2·7076	2·7181	+ 0·0105

[1]) Die mit diesen Gleichungen berechneten Werte wurden schon oben mitgeteilt.

$1-\Theta$	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (berechn.)	$\frac{D_{fl}}{D_k}$ (beob.)	Differenz
0·3366	2·6794	2·6912	+ 0·0118
0·3243	2·6511	2·6643	+ 0·0132
0·3119	2·6221	2·6366	+ 0·0145
0·2995	2·5927	2·6079	+ 0·0152
0·2871	2·5630	2·5789	+ 0·0159
0·2748	2·5325	2·5492	+ 0·0167
0·2624	2·5020	2·5181	+ 0·0161
0·2500	2·4705	2·4866	+ 0·0161
0·2376	2·4375	2·4534	+ 0·0159
0·2252	2·4004	2·4101	+ 0·0097
0·2129	2·3715	2·3828	+ 0·0113
0·2005	2·3376	2·3462	+ 0·0086
0·1881	2·3013	2·3080	+ 0·0067
0·1757	2·2643	2·2706	+ 0·0063
0·1643	2·2297	2·2311	+ 0·0014
0·1510	2·1876	2·1903	+ 0·0027
0·1386	2·1470	2·1475	+ 0·0005
0·1262	2·1042	2·1025	− 0·0017
0·1139	2·0598	2·0554	− 0·0044
0·1015	2·0198	2·0058	− 0·0140
0·0891	1·9623	1·9546	− 0·0077
0·0767	1·9084	1·8	− 0·1084
0·	1·0	1·0	± 0·0

Ebenso gibt die zweite Gleichung:

$1-\Theta$	$\frac{D_d}{D_k}$ (berechn.)	$\frac{D_d}{D_k}$ (beob.)	Differenz
0·3243	− 0·0025	0·0174	+ 0·0199
0·3119	+ 0·0017	0·0202	+ 0·0185
0·2995	0·0063	0·0234	+ 0·0171
0·2871	0·0122	0·0271	+ 0·0149
0·2748	0·0171	0·0314	+ 0·0143
0·2624	0·0228	0·0362	+ 0·0134
0·2500	0·0295	0·0416	+ 0·0121
0·2376	0·0377	0·0476	+ 0·0099
0·2252	0·0500	0·0545	+ 0·0045
0·2129	0·0543	0·0619	+ 0·0076
0·2005	0·0634	0·0703	+ 0·0069
0·1881	0·0749	0·0795	+ 0·0046
0·1757	0·0871	0·0892	+ 0·0021
0.1643	0·0989	0·1011	+ 0·0022
0·1510	0·1144	0.1136	− 0·0008
0·1386	0·1302	0·1275	− 0·0027
0·1262	0·1482	0·1430	− 0·0052
0·1139	0·1680	0·1603	− 0·0077

$1-\Theta$	$\frac{D_d}{D_k}$ (berechn.)	$\frac{D_d}{D_k}$ (beob.)	Differenz
0·1105	0·2012	0·1797	— 0·0215
0·0891	0·2159	0·2016	— 0·0143
0·0767	0·2450	0·2266	— 0·0184
0·	1·0	1·0	0·0

Zum Vergleiche mögen noch die aus $\frac{D_{fl}+D_d}{D_k}$ und $\frac{D_{fl}-D_d}{D_k}$ mittels der nicht gekürzten empirischen Gleichungen berechneten Werte von $\frac{D_d}{D_k}$ zusammengestellt werden.

$1-\Theta$	$\frac{D_d}{D_k}$ (berechn.)	$\frac{D_d}{D_k}$ (beob.)	Differenz
0·3243	0·0102	0·0174	+ 0·0072
0·3119	0·0222	0·0202	+ 0·0020
0·2995	0·0178	0·0234	+ 0·0056
0·2871	0·0226	0·0271	+ 0·0045
0·2748	0·0277	0·0314	+ 0·0037
0·2624	0·0337	0·0362	+ 0·0025
0·2500	0·0395	0·0416	+ 0·0021
0·2376	0·0472	0·0476	+ 0·0004
0·2252	0·0550	0·0545	— 0·0005
0·2129	0·0628	0·0619	— 0·0009
0·2005	0·0725	0·0703	— 0·0022
0·1881	0·0822	0·0795	— 0·0027
0·1757	0·0939	0·0892	— 0·0047
0·1643	0·1095	0·1011	— 0·0084
0·1510	0·1200	0·1136	— 0·0064
0·1386	0·1358	0·1275	— 0·0083
0·1262	0·1531	0·1430	— 0·0101
0·1139	0·1725	0·1603	— 0·0122
0·1105	0·1939	0·1797	— 0·0142
0·0891	0·2192	0·2016	— 0·0176
0·0767	0·2478	0·2266	— 0·0212
0·0	1·0	1·0	± 0·0

Diese Gleichungen lassen sich wieder zur Berechnung des Flüssigkeitsvolumens benutzen, so dass man erhält:

a) Für niedere Temperaturen:

$$v_{fl} = \frac{v_k}{4{\cdot}08 - 2{\cdot}08\frac{T}{T_k}} = \frac{v_k}{4{\cdot}08 - 0{\cdot}005\,T}$$

$$= (0{\cdot}2451 + 0{\cdot}0003\,T + 0{\cdot}00000037\,T^2 + \cdots)v_k$$

$$\frac{d.v}{dT} = 0{\cdot}0003 + 0{\cdot}00000074\,T + \cdots$$

b) Für höhere Temperaturen:

$$v_{fl} = \frac{v_k}{2 - \frac{T}{T_k} - 2\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}} + 0{\cdot}1\sqrt[3]{\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^2}}.$$

Schliesslich können wir auch für das Ammoniak die Werte von $\frac{\pi_{fl} - \pi'_d}{\pi_k}$ berechnen, doch wollen wir hiervon absehen, da ja — wie sich beim Fluorbenzol ergab — doch nur annähernde Übereinstimmung erhalten werden kann.

Zur Kenntnis der Dampfspannung von Alkohol—Wassermischungen.

Von
A. Doroszewsky und **E. Polansky.**

(Eingegangen am 17. 2. 10.)

Die Dampfspannung von Alkoholwassermischungen ist bekanntlich vielfach untersucht worden, allein die Bestimmungen wurden meist nach der statischen Methode ausgeführt. Man erhielt zwar die Möglichkeit, den allgemeinen Charakter der Dampfspannungsänderungen solcher Mischungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung zu bestimmen, jedoch liessen sich auf diesem Wege nur schwer strenge Konstanten festsetzen; zudem sind die Bestimmungen bei willkürlichen Temperaturen ausgeführt, was wiederum den Vergleich der verschiedenen Angaben wesentlich erschwert.

Wir untersuchten die Dampfspannung nach der dynamischen Methode an drei Mischungsreihen, und zwar: Methyl-, Äthyl- und *n*-Propylalkohol mit Wasser.

Die Mischungen wurden mit Alkoholen hergestellt, deren Reinheit ausser Zweifel stand; ihre Zusammensetzung wurde nach dem spezifischen Gewicht bestimmt. Die Siedetemperaturen wurden im Thermochemischen Laboratorium der Moskauer Universität bestimmt, wo uns ein Apparat mit genauer Druckregulatur zur Verfügung stand. Die Siedetemperaturen wurden bestimmt bei 700, 760 und 800 mm Druck (reduziert auf 0°). Wir bedienten uns eines Thermometersatzes desselben Laboratoriums mit 20° Skalen und 0·2° Teilstrichen; mit Hilfe des Kathetometers konnten leicht 0·02, sogar 0·01° abgelesen werden. Die Thermometer waren von uns vorher geprüft. Die Bestimmungsresultate sind in Tabelle 1 angeführt.

Schlussfolgerungen.

I.

Nach Ramsay und Young ist das Verhältnis der zum gleichen Druck gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch verwandter Stoffe nahezu konstant. Diese Regel wird bestätigt durch die

Tabelle 1.

$CH_3OH + H_2O$.

% Alkohol	700 mm t	$\frac{dt}{dp}$	760 mm t	$\frac{dt}{dp}$	800 mm t
0 % (Wasser)	97·72	0·0380	100·0	0·0365	101·44
10 %	89·51	0·0370	91·72	0·0355	93·14
20	83·97	0·0365	86·16	0·0352	87·57
30	80·00	0·0362	82·17	0·0348	83·56
40	76·97	0·0355	79·10	0·0345	80·48
50	74·44	0·0350	76·54	0·0343	77·91
60	72·17	0·0350	74·29	0·0340	75·65
70	69·98	0·0350	72·08	0·0340	73·44
80	67·77	0·0350	69·87	0·0337	71·22
90	65·32	0·0347	67·40	0·0337	68·75
100[1])	62·53	0·0340	64·57	0·0337	65·92

[1]) $d^{15}/_{15} = 0·79647$.

$C_2H_5OH + H_2O$.

% Alkohol	700 mm t	$\frac{dt}{dp}$	760 mm t	$\frac{dt}{dp}$	800 mm t
0 % (Wasser)	97·72	0·0380	100·0	0·0360	101·44
10	89·28	0·0365	91·47	0·0348	92·86
20	84·89	0·0360	87·05	0·0345	88·43
30	82·42	0·0360	84·58	0·0340	85·94
40	81·00	0·0355	83·13	0·0340	84·49
50	79·78	0·0355	81·91	0·0337	83·26
60	78·92	0·0353	81·04	0·0335	82·38
70	78·03	0·0352	80·14	0·0333	81·47
80	77·22	0·0348	79·32	0·0330	80·64
90	76·46	0·0347	78·54	0·0330	79·86
100[2])	76·26	0·0350	78·35	0·0328	79·66
95·57	76·16	0·0345	78·23	0·0328	79·54

[2]) $d^{15}/_{15} = 0·79412$.

$n - C_3H_7OH + H_2O$.

% Alkohol	700 mm t	$\frac{dt}{dp}$	760 mm t	$\frac{dt}{dp}$	800 mm t
9·92	89·22	0·0362	91·39	0·0350	92·79
19·99	86·80	0·0362	88·98	0·0342	90·35
29·99	86·22	0·0360	88·38	0·0345	89·76
40·04	85·99	0·0360	88·17	0·0340	89·53
49·96	85·82	0·0360	87·98	0·0340	89·34
59·98	85·70	0·0358	87·85	0·0340	89·21
69·91	85·60	0·0360	87·76	0·0340	89·12
80·02	85·81	0·0360	87·97	0·0340	89·33
90·02	87·20	0·0363	89·38	0·0340	90·74
100[3])	95·09	0·0362	97·26	0·0342	98·63

[3]) $d^{15}/_{15} = 0·80804$.

Untersuchungen von Schumann[4]), welcher an einer Esterreihe das Verhältnis T bei 760 mm zu T bei 200 mm im Mittel gleich 1·114 fand mit äusserst geringfügigen Abweichungen. Die Regel von Ramsay und Young erscheint sehr gut anwendbar für die von uns untersuchten Mischungen, wie aus Tabelle 2 ersichtlich.

[4]) Schumann, Wied. Ann. 12, 58 (1881).

Tabelle 2.

	$T_{760} : T_{700}$			$T_{760} : T_{800}$			$T_{800} : T_{700}$		
%Alkohol	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH
Wasser	1·0061			0·9962			1·0100		
10	1·0061	1·0060	1·0060	0·9961	0·9962	0·9962	1·0100	1·0099	1·0099
20	1·0061	1·0060	1·0061	0·9961	0·9962	0·9962	1·0101	1·0099	1·0099
30	1·0061	1·0061	1·0060	0·9961	0·9962	0·9962	1·0101	1·0099	1·0099
40	1·0061	1·0060	1·0061	0·9961	0·9962	0·9962	1·0101	1·0099	1·0099
50	1·0060	1·0060	1·0060	0·9962	0·9962	0·9962	1·0100	1·0098	1·0098
60	1·0061	1·0060	1·0058	0·9961	0·9963	0·9962	1·0100	1·0097	1·0097
70	1·0061	1·0060	1·0060	0·9961	0·9962	0·9962	1·0101	1·0098	1·0098
80	1·0062	1·0060	1·0060	0·9961	0·9963	0·9962	1·0102	1·0097	1·0098
90	1·0061	1·0060	1·0061	0·9960	0·9964	0·9963	1·0101	1·0096	1·0098
100	1·0061	1·0060	1·0060	0·9961	0·9963	0·9963	1·0100	1·0097	1·0097
Mittel	1·0061	1·0060	1·0060	0·9961	0·9962	0·9962	1·0101	1·0098	1·0098

Die Ramsay-Youngsche Regel gestattet uns augenscheinlich, aus der Dampfspannung des Wassers und der des Alkohols die Dampfspannung einer beliebigen Mischung beider bei beliebiger Temperatur zu berechnen, falls uns die Siedetemperatur dieser Mischung, sei es auch nur bei einem bestimmten, aber beliebigen Druck bekannt ist.

Den Berechnungsmodus erklärt folgendes Beispiel: Die Mischung 85·7% Äthylalkohol siedet bei 79·11° unter 760 mm Druck. Die Dampfspannung dieser Mischung bei 40·7° berechnet sich so:

Für die Mischung besteht folgendes Verhältnis:

$$\frac{79{\cdot}11 + 273}{40{\cdot}7 + 273} = a. \tag{I}$$

Vergleichen wir unsere Mischung mit reinem Alkohol, so finden wir:

$$\frac{78{\cdot}3 + 273}{x + 273} = a, \tag{II}$$

wo 78·3 die Siedetemperatur des Alkohols bei 760 mm, x — dessen Siedetemperatur bei dem Drucke bedeutet, bei welchem unsere Mischung bei 40·7° siedet. Aus den Gleichungen (I) und (II) finden wir:

$$x = 39{\cdot}98.$$

Folglich, reiner Alkohol wird bei 39·98 dieselbe Dampfspannung zeigen wie unsere 85·7% Mischung bei 40·7°. Die Dampfspannung des Alkohols bei genannter Temperatur kann leicht nach bekannter Art berechnet werden; so berechnet sie sich nach Regnaults Formel mit 135·7 mm, während D. Konowalow 133·3 mm fand.

Die Anwendbarkeit und Genauigkeit der erwähnten Methode prüften wir an allen uns bekannten Versuchsbestimmungen, und zwar für Methylalkoholmischungen vergleichen wir unsere Berechnungen mit den

Angaben von D. Konowalow und Wrewsky, für Äthylalkohol mit denen von Konowalow, Wüllner und Kablukow, für *n*-Propylalkohol mit denen von Konowalow[1]). An erster Stelle wollen wir erwähnen, dass man sich bei der Berechnung der Dampfspannung[2]) des Alkohols für eine bestimmte der bekannten Formeln entscheiden sollte. Für den Äthylalkohol geben die Formeln von Regnault, Ramsay und Young, sowie Schmidt bei niedern Temperaturen gut übereinstimmende Resultate. Wir bedienten uns der Schmidtschen Formel, als der für die Berechnungen bequemsten. Es sei erwähnt, dass die Übereinstimmung der Angaben verschiedener Forscher für den Äthylalkohol seine Erklärung darin findet, dass in diesem Falle geringe Wassermengen einen nur unerheblichen Einfluss auf die Dampfspannung ausüben.

Für den Methylalkohol zeigen die bekannten Formeln (Regnault, Landolt, Dittmar, Faussit, Schmidt), wie auch die Bestimmungen von Konowalow, Richardson u. a., schlecht übereinstimmende Zahlen. Dieses erklärt sich hauptsächlich dadurch, dass die Dampfspannung des Methylalkohols durch Wasserzusatz stark herabgedrückt wird. Nach den Siedetemperaturen bei 760 mm zu urteilen, arbeitete Schmidt mit dem wasserärmsten Alkohol, weshalb wir auch die zweite Formel dieses Forschers unsern Berechnungen zugrunde legten. Wir bemerken jedoch, dass die Konowalowschen Versuchsangaben für diesen Alkohol bei niedern Temperaturen mit den Berechnungen nach der zweiten Schmidtschen Formel gut übereinstimmen; bei höhern Temperaturen erreicht der Unterschied 10—12 mm.

Zur Berechnung der Dampfspannung des *n*-Propylalkohols endlich gibt Schmidt zwei Formeln; wir entscheiden uns für dessen Formel (B), da dieselbe bei niedern Temperaturen Zahlen gibt, welche mit den Angaben von Konowalow übereinstimmen. Bei höhern Temperaturen erreichen die Abweichungen 10—12 mm.

Schliesslich müssen noch in Betracht gezogen werden die möglichen Versuchsfehler bei Bestimmung der Dampfspannung der von den verschiedenen Forschern untersuchten Mischungen.

---

[1]) Wüllner, Pogg. Ann. 5 Erg. 11 (1884); D. Konowalow, Journ. d. russ. chem. Ges. **16**, 1 (1884); Wrewsky, Ibid. **32**, 593 (1900); Kablukow, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 403 (1903).

[2]) Regnault, Mémoir. de l'Acad. **26**, 339 (1862), [siehe Ostwald, Allgem. Chemie **1**, 313 (1903)]; Ramsay und Young, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 253 (1887); Schmidt, Ibid. **7**, 432; **8**, 632 (1891); Landolt, Lieb. Ann. Supp. **6**, 152 (1867); Dittmar-Faussit, Proc. R. Soc. Edinb. **23**, 11, 509 (1887).

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse nehmen wir an, dass die Versuchsfehler selbst bei den sehr genauen Bestimmungen Konowalows merkliche Grössen erreichten. Letzterer gibt für die Mischung 49·26% Methylalkohol die Dampfspannung bei 76·7° mit 747·6 mm an; wir fanden, dass eine solche Mischung bei 76·7° unter 760 mm Druck siedet, d. h. Konowalows Fehler erreicht die Höhe von 12 mm. Für Propylalkoholmischungen weichen unsere Angaben von denen Konowalows stark ab bei den Mischungen von 88·6 und 6·2%. Für erstere Mischung fanden wir die Dampfspannung 760 mm bei 89·55°, Konowalow 751·2 mm bei 90·55°; für die Mischung 6·2% fand Konowalow 740·4 mm bei 88·5°, wir dagegen 760 mm bei 93·3°. Nach vorangeführten Erläuterungen bringen wir im folgenden einige Beispiele für Berechnungen der Dampfspannung von Mischungen nach anfangs erwähnter Methode.

Tabelle 3.

$CH_3OH + H_2O$.

Nach Wrewsky.

Zusammensetzung und t bei 760 mm	t	Dampfspannung		Δ
		Gefunden	Berechnet	
	18·4	32·9	35·4	2·5
24·3%	29·9	64·0	66·8	2·8
Alkohol	43·2	129·0	131·9	2·9
	53·6	212·0	215·5	3·5
t = 84·44	65·8	363·8	368·1	4·3
	73·5	502·4	506·4	4·0
	84·2	757·3	767·5	10·2
Nach Konowalow.				
	18·65	63·7	65·5	1·8
72·3%	29·25	112·8	115·4	2·6
Alkohol	43·2	224·6	229·4	4·8
	53·5	357·8	366·5	8·7
t = 71·57	65·5	591·7	604·1	12·4
	71·15	747·7	760·9	13·2

Tabelle 4.

$C_2H_5OH + H_2O$.

Nach Wüllner.

Zusammensetzung und t bei 760 mm	t	Gefunden	Berechnet	Δ
	11·8	23·9	21·8	2·1
50·0%	15·4	29·1	27·4	1·7
	20·5	39·3	37·5	1·8
Alkohol	30·4	68·8	67·0	1·8
	40·3	116·8	114·9	1·9
	50·5	189·9	192·7	2·8
t = 81·91	60·3	300·8	305·8	5·0
	70·0	463·6	468·3	4·7
	80·4	705·7	716·3	10·6
	81·7	747·7	754·1	6·4

Nach Konowalow.

Zusammensetzung und t bei 760 mm	t	Dampfspannung Gefunden	Berechnet	Δ
	17·4	35·9	36·1	0·2
85·7 %	40·7	133·3	133·4	0·1
Alkohol	60·45	346·35	343·0	3·35
	70·2	532·5	529·5	3·0
t = 79·11	79·65	782·9	779·8	3·1
	79·95	789·5	784·3	5·2

Tabelle 5.

$n - C_3H_7CH + H_2O$.

Nach Konowalow.

Zusammensetzung	t	Gefunden	Berechnet	Δ
	16·25	19·2	19·45	0·25
35·9 %	33·0	54·6	55·40	0·80
	42·35	91·8	93·92	2·12
Alkohol	50·65	141·75	145·56	3·81
	60·5	231·5	236·18	4·68
	70·9	368·8	376·79	7·99
t = 88·26	80·3	546·0	561·80	15·8
	88·0	745·3	743·57	1·73
	19·4	25·1	23·95	1·15
62·27 %	33·0	56·8	55·6	1·2
	42·7	94·8	95·93	1·13
Alkohol	51·05	148·7	148·3	0·4
	60·5	234·5	236·0	1·5
t = 87·8	71·43	384·1	387·1	3·0
	81·4	586·0	586·6	0·6
	87·6	749·0	749·3	0·3

Da das Verhältnis $T : T_1$ praktisch dasselbe ist für Wasser, Alkohole, sowie für alle von uns untersuchten Mischungen, so kann augenscheinlich nach erwähnter Methode die Dampfspannung der Mischung eines Alkohols mit Wasser nach der Dampfspannung eines andern Alkohols oder nach der des Wassers berechnet werden. Hier einige Beispiele solcher Berechnungen:

Tabelle 6.

Berechnung für 50%igen Äthylalkohol (t_{760} — 81·9°) nach „Wasser".

t	Dampfspannung Gefunden *	Berechnet nach „Wasser"	„Alkohol"
11·8	23·9	25·4	21·8
15·4	29·1	31·7	27·4
20·5	39·3	43·0	37·5
30·4	68·8	74·7	67·0
40·3	116·8	125·1	114·9
50·5	189·9	204·6	192·7
60·3	300·8	317·8	305·8
70·0	463·6	477·5	468·3
80·4	705·7	717·4	716·3
81·7	747·7	754·6	754·1

Tabelle 7.

Berechnung für 49·26%igen Methylalkohol (t_{760} — 76·73) nach „Äthylalkohol".

t	Dampfspannung		
	Gefunden	Berechnet nach	
		Methylalkohol	Äthylalkohol
17·0	44·5	46·9	39·41
29·9	90·6	94·9	83·88
43·3	177·3	184·2	170·2
53·5	284·0	295·9	280·1
65·5	479·9	497·7	478·4
76·7	747·6	760·0	760·0

So kann denn die Regel von Ramsay und Young, als erprobt an den von uns untersuchten Mischungen, eine rein praktische Bedeutung erhalten, nämlich zur Berechnung der Dampfspannungen verschiedener Mischungen bei verschiedenen Temperaturen. Als Basis für die Berechnungen können die von uns bestimmten Siedetemperaturen angenommen werden. Besonders gute Resultate erhält man, wie aus den Beispielen ersichtlich, bei niedern Temperaturen.

Nimmt man an, dass das oben erwähnte Verhältnis auch bei hohen Temperaturen hinreichend konstant bleibt, so wäre die Möglichkeit geboten, auf diesem Wege eine so wichtige Konstante, wie den kritischen Druck, zu berechnen; letzterer lässt sich bekanntlich nur mit grosser Schwierigkeit bestimmen. Zu diesem Zwecke müssten uns freilich die kritischen Temperaturen der untersuchten Mischungen bekannt sein, welche bis jetzt leider noch nicht bestimmt sind. Dass jedoch nach der von uns vorgeschlagenen Methode auf Grund der kritischen Temperatur der Mischungen deren kritischer Druck mit grosser Annäherung berechnet werden kann, ist aus folgendem Beispiel ersichtlich: Wir versuchten, die kritischen Drucke der Alkohole auf Grund ihrer kritischen Temperatur und der kritischen Konstanten des Wassers zu bestimmen, und erhielten folgende Resultate[1]):

Tabelle 8.

Alkohol	Kritische Temperatur		Kritischer Druck (Atmos.)	
	des Alkohols	des Wassers	Gefunden	Berechnet
CH_3OH	240·0	294	78·6	81·9
"	232·76	286	72·85	72·9
C_2H_5OH	243·6	275	62·76	62·3
$n-C_3H_7OH$	263·7	236·2	50·16	50·0

[1]) Kritische Daten, Landolt-Börnstein-Tabellen 182 (1905).

II.

Zwischen der Dampfspannung einer Mischung von Wasser und Äthylalkohol und denjenigen ihrer Komponenten besteht nach Wüllner folgendes einfache Verhältnis: $\frac{c}{a+b} = \text{konst.}$

Die Konstante ist abhängig von der Zusammensetzung der Mischung und unabhängig von der Temperatur. Nach Wüllner ist das Verhältnis $\frac{c}{a+b}$ streng konstant für alle Mischungen nur oberhalb 50°; bei niedrigern Temperaturen gilt die Konstanz nur für alkoholreiche Mischungen[1]). Die nach unsern Versuchsergebnissen vorgenommenen Berechnungen bestätigten die Wüllnersche Regel nicht. Für jede Mischung erwies sich $\frac{c}{a+b}$ abhängig von der Temperatur, wobei in einigen Fällen (Propylalkoholmischungen) für alle Mischungen das Verhältnis mit steigender Temperatur abnahm, während in andern Fällen (Methyl- und Äthylalkoholmischungen) dasselbe mit steigender Temperatur in konzentrierten Mischungen ab-, in schwachen dagegen zunahm. Konstant war das Verhältnis nur für Äthylalkoholmischungen mit maximaler Dampfspannung, wie aus Tabelle 9 ersichtlich.

Tabelle 9.

	% Alkohol	$\frac{c}{a+b}$		
		bei $H = 700$ mm	bei $H = 760$ mm	bei $H = 800$ mm
CH_3OH	90	0·7083	0·7067	0·7051
"	10	0·2862	0·2884	0·2893
C_2H_5OH	90	0·6903	0·6902	0·6889
"	10	0·4211	0·4215	0·4219
$n-C_3H_7OH$	90	0·7050	0·7027	0·7025
"	10	0 6520	0·6502	0·6489
C_2H_5OH	95·57	0·6987	0·6987	0·6984

[1]) Die Änderungen des Verhältnisses $\frac{c}{a+b}$ charakterisieren die Mischungen ebenso, wie die Konowalowschen Kurven.

Moskau 1909, Chemisches Zentrallaboratorium des Finanzministeriums.

Die Verteilung des Jods zwischen einigen organischen Lösungsmitteln[1]).

Von

M. Landau.

(Eingegangen am 17. 2. 10.)

Die Untersuchung von Hantzsch und Vagt[2]) machte die zuerst von E. Beckmann[3]) ausgesprochene Voraussetzung sehr wahrscheinlich, dass ungleiche Färbung der Lösungen des Jods in verschiedenen Lösungsmitteln bedingt wird durch die Bildung molekularer Verbindungen zwischen Jod und einigen Lösungsmitteln, und zwar denjenigen, die durch Jod eine braune Färbung annehmen. Wie bekannt, haben Hantzsch und Vagt behufs Studiums dieser Frage die Methode der Verteilung der Stoffe zwischen zwei Lösungsmitteln zur Anwendung gebracht. Die genannten Forscher bewiesen, dass der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen Glycerin, welches eine braune Farbe annimmt, und Chloroform, das sich violett färbt, sich mit der Temperatur und Konzentration der Lösung ändert. Dies haben Hantzsch und Vagt dadurch erklärt, dass mit der Erhöhung der Konzentration und Temperatur die oben erwähnten molekularen Verbindungen oder Hydrate zerfallen, weshalb Jod frei wird und die Möglichkeit bekommt, in die violettgefärbte Lösung, in welcher sich keine Hydrate bilden können, überzugehen. Hantzsch und Vagt machten auch einige Versuche über die Verteilung des Jods zwischen seiner Glycerinlösung und seiner ebenfalls braunen Ätherlösung und fanden, dass in diesem Systeme der Teilungskoeffizient konstant bleibt. Diesen letzten Umstand erklärten sie dadurch, dass die Änderung der Bedingungen auf den Hydratbildungsgrad in beiden Phasen des Systems einen gleichen Einfluss ausübt.

---

[1]) Die gegenwärtige Untersuchung wurde im September 1909 der Physiko-Mathematischen Fakultät der Universität zu Kiew eingereicht. In der „Zeitschr. f. physik. Chemie" 68, 513 erschien eine ausführliche Arbeit von Percy Waentig, welcher, gestützt hauptsächlich auf die von ihm ausgeführten spektroskopischen Untersuchungen der Jodlösungen zu den den meinigen sehr ähnlichen Schlüssen gekommen ist.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 705 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 76 (1890).

Da die Arbeit von Hantzsch und Vagt den allgemeinen Fragen der Verteilungstheorie gewidmet war und die Frage der Jodverteilung nur nebenbei berührte, so erschien eine spezielle Untersuchung der Verteilung des Jods zwischen verschiedenen rationell gewählten Lösungsmitteln als nicht überflüssig. Es ist bekannt, dass neben der Theorie von Beckmann und Hantzsch eine ältere von Loeb[1]) und Gauthier und Charpy[2]) ausgehende Hypothese existiert, nach welcher die verschiedene Färbung der Jodlösungen durch die verschiedene Grösse seiner Moleküle bedingt ist. Gegen solche Annahme spricht eine ganze Reihe von kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen, ausgeführt von Beckmann[3]), Nernst[4]), Herz[5]), Beckmann und Stoer[6]), Oddo und Serra[7]), Krüss und Thiele[8]). Die letzten Autoren waren jedoch der Meinung, dass diese Hypothese durch die oben erwähnten Bestimmungen nicht widerlegt worden ist. Man konnte vermuten, dass ein ausführliches Studium der Jodverteilung für die Wahl zwischen den beiden oben angeführten Hypothesen nicht ohne Nutzen sein würde. Eine entsprechende Untersuchung ist von mir ausgeführt worden.

Als Lösungsmittel, die mit Jod molekulare Verbindungen[9]) in grossen Mengen bilden, sind von mir Glycerin, Äthylenglykol und Äther angewandt worden. Von den Flüssigkeiten, welche zur Bildung solcher Verbindungen unfähig oder, richtiger gesagt, weniger fähig sind, benutzte ich Benzol und Tetrachlorkohlenstoff; diese Stoffe wurden sorgfältig gereinigt. Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. In ein Glas von 150 ccm Inhalt, mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen, wurde ein bestimmtes Quantum (gewöhnlich 50 ccm) derjenigen Flüssigkeit hineingegossen, die am besten Jod auflöst. Nachher wurde eine abgewogene Menge des letztern ins Glas eingeschüttet; nach vollständiger Auflösung desselben wurde das zweite Lösungsmittel (ebenfalls 50 ccm) zugegossen. Auf den Glasstopfen sind dann Gummi-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 606 (1888).

[2]) Compt. rend. **110**, 183 (1890).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 76 (1890); **58**, 543 (1907).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 16 (1890).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 358 (1890).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 107 (1895).

[7]) Gazz. chim. ital. **29** [II], 343 (1899).

[8]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 52 (1894).

[9]) Hantzsch und Vagt fassen diese Verbindungen mit der allgemeinen Bezeichnung „Hydrate" zusammen. Bezeichnender dürfte wohl der Ausdruck „Solvate" sein, der von Walden benutzt wird.

käppchen gesetzt worden, die am Halse der Flasche fest zugeschnürt wurden. Das auf diese Weise eingerichtete Glas wurde mit einem Heissluftmotor im Thermostaten einem energischen kurbelartigen Schütteln unterworfen. Nach Erreichung des Gleichgewichtes pipettierte ich ein bestimmtes Volumen (meistens 5 oder 10 ccm) jeder einzelnen Schicht ab und bestimmte in denselben die Jodmenge durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung.

Es wäre erwünscht gewesen, den Gang des Teilungskoeffizienten mit Veränderung der Jodkonzentration bei verschiedenen Temperaturen zu studieren. Deshalb untersuchte ich die Systeme Benzol-Jod-Glycerin und Tetrachlorkohlenstoff-Jod-Glycerin bei 25, 40 und 50°. Die Versuche bei 0°, oder überhaupt unter 25°, erschienen als unzweckmässig, da die Konsistenz des Glycerins bei niedrigen Temperaturen derartig dicht wird, dass das Gleichgewicht auch bei sehr dauerhaftem Schütteln nicht entstehen kann (bei 25° trat es nach 3—4 Stunden energischen Schüttelns ein).

Die Resultate der Versuche sind in unten angegebenen Tabellen zusammengefasst, in welchen c_2 die Jodmenge in 10 ccm der Glycerinschicht bedeutet und c_1 das gleiche für das andere Lösungsmittel. M_1 und M_2 bedeuten die Jodkonzentrationen in beiden Schichten, ausgedrückt in g-Mol in 1 Liter.

Tabelle 1.

Benzol—Jod—Glycerin bei 25°.

c_1	c_2	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
0·019215	0·00407	0·00757	0·001604	4·72
0·04086	0·00676	0·01610	0·002664	6·04
0·0690	0·01044	0·02719	0·004115	6·61
0·10212	0·01470	0·04024	0·005794	6·95
0·15870	0·02115	0·06255	0·00834	7·50
0·20102	0·02622	0·07923	0·01033	7·67
0·25990	0·03360	0·10243	0·01324	7·74
0·30958	0·03956	0·12201	0·01559	7·83
0·33852	0·04232	0·13342	0·01668	8·00
0·42458	0·05280	0·16734	0·02081	8·04

Tabelle 2.

Benzol—Jod—Glycerin bei 40°.

c_1	c_2	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
0·02168	0·00459	0·008545	0·00181	4·72
0·03911	0·00658	0·01544	0·002593	5·94
0·11244	0·01584	0·04432	0·006242	7·10
0·24104	0·03048	0·095004	0·012013	7·91
0·33672	0·04141	0·13271	0·01632	8·13
0·46960	0·05564	0·18508	0·02193	8·44

Tabelle 3.

Benzol—Jod—Glycerin bei 50°.

c_1	c_2	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
0·021944	0·00467	0·00865	0·00184	4·70
0·03864	0·00642	0·01523	0·00253	6·02
0·06808	0·00989	0·02683	0·00390	6·88
0·11196	0·01463	0·04413	0·00576	7·65
0·15732	0·01886	0·0620	0·00744	8·34
0·19872	0·02391	0·07832	0·00942	8·31
0·25760	0·03080	0·10153	0·01214	8·36
0·30866	0·03679	5·12166	0·0145	8·39
0·33488	0·03958	0·13199	0·01560	8·46
0·46782	0·05383	0·18438	0·02122	8·69

Tabelle 4.

Tetrachlorkohlenstoff—Jod—Glycerin bei 25°.

c_1	c_2	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
0·005658	0·00365	0·002230	0·0014386	1·55
0·006118	0·003703	0·0024113	0·0014595	1·65
0·012236	0·006854	0·0048227	0·0027014	1·78
0·02652	0·01416	0·010452	0·005581	1·87
0·09888	0·05064	0·038973	0·019959	1·95
0·11666	0·06076	0·04598	0·023948	1·92
0·14766	0·07636	0·05820	0·030097	1·93

Tabelle 5.

Tetrachlorkohlenstoff—Jod—Glycerin bei 40°.

c_1	c_2	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
0·00575	0·00322	0·00227	0·00127	1·79
0·006072	0·003496	0·00239	0·00138	1·74
0·011688	0·00690	0·00461	0·00272	1·69
0·02772	0·01224	0·01092	0·00482	2·26
0·06444	0·02832	0·02540	0·01116	2·28
0·10381	0·0444	0·04091	0·01749	2·24
0·15410	0·06854	0·06074	0·02701	2·25

Tabelle 6.

Tetrachlorkohlenstoff—Jod—Glycerin bei 50°.

c_1	c_2	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
0·006532	0·00299	0·00257	0·00118	2·19
0·012696	0·005704	0·00500	0·00225	2·23
0·03457	0·01511	0·01363	0·00596	2·29
0·06468	0·02664	0·02549	0·01050	2·43
0·10572	0·04296	0·04167	0·01693	2·46
0·16008	0·06348	0·06309	0·02502	2·52

Aus diesen Ziffern sind folgende Schlüsse zu ziehen: in allen Tabellen bemerken wir eine starke und regelmässige Veränderung der Grösse k abhängig von $M_1 + M_2$. Diese Erscheinung ist entweder auf Polymerisation oder auf Solvatation zurückzuführen. Wenn aber laut Hypothese von Loeb die Bildung der doppelten Jodmoleküle in Glycerinlösung angenommen wird, so müsste nach dem Gesetze von Nernst[1]) die Grösse $\frac{c_1^2}{c_2}$ bei der Verteilung konstant bleiben. Die Berechnung zeigt aber, dass diese Grösse noch viel weiter als das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ von der Konstanz entfernt ist. Dieser Umstand schliesst, unabhängig von kryoskopischen Angaben, die Hypothese der Polymerisation und zugleich diejenige Erklärung, welche Loeb der verschiedenen Färbung der Jodlösungen gegeben hat, aus. Die Hypothese aber von Beckmann und Hantzsch entspricht vollständig den Resultaten meiner Versuche. Nach dieser Hypothese erhöht sich die Hydratation mit Abfall der Temperatur und Verminderung der Konzentration, und deshalb bleibt in der braun gefärbten Lösung unter diesen Bedingungen eine verhältnismässig grössere Jodmenge zurück. Dementsprechend hat sich der Teilungskoeffizient in den von mir studierten Systemen nach Masse der Verdünnung der Lösung und Abnahme der Temperatur verkleinert.

Hierauf bin ich zur Untersuchung von Jodverteilung zwischen zwei solchen Lösungsmitteln, von denen jedes durch Jod braun gefärbt wird, übergegangen. Zuerst habe ich mich bei dem System Äther—Jod—Glycerin aufgehalten. Hantzsch und Vagt haben mit diesem System nur drei Versuche angestellt und aus der Konstanz des Koeffizienten geschlossen, dass die Änderungen der Bedingungen auf den Hydratationsgrad in beiden Phasen des Systemes eine gleiche Wirkung ausüben. Dieser Umstand erschien mir als sehr unwahrscheinlich, weshalb ich das System Äther—Jod—Glycerin einer ausführlichern Untersuchung unterwerfen wollte. Aber hier stiess ich auf experimentelle Schwierigkeiten: für die Koeffizienten der Jodverteilung zwischen Äther und Glycerin ergaben sich Ziffern, die schlecht zusammen passten und sich von den Ziffern von Hantzsch und Vagt sehr unterschieden. Dieser Umstand ist wahrscheinlich durch die unvollständige Trennung der beiden Schichten, auf welche auch Hantzsch und Vagt hinweisen, bedingt. Deswegen nahm ich anstatt Glycerin Äthylenglykol. Wegen des etwas teuern Preises des Glykols, welches mir nur in beschränkter Menge zur Verfügung stand, führte ich meine Versuche über die Verteilung des Jods

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 110 (1891).

zwischen Äther und Glykol nicht im Glase aus, sondern in einem engen Cylinder, in welchem anstatt 50 ccm nur 10 ccm von jedem Lösungsmittel hineingegossen worden sind. Zum Titrieren wurden jedesmal nur 2 ccm verwendet, was jedoch der Genauigkeit der Versuche nicht im geringsten schadete, da sich das Jod im Äthylenglykol viel besser löst, als im Glycerin. In diesem System entstand das Gleichgewicht viel schneller (auch bei 0°) wegen der geringern Viskosität des Glykols im Vergleich zu Glycerin; nach einem kurzen Stehenlassen wurden die Schichten vollständig voneinander getrennt. Die Versuche, welche bei 0 und 25° ausgeführt worden sind (mit Äther konnte man nicht bei höherer Temperatur arbeiten), ergaben folgende Resultate.

Tabelle 7.

Äther—Jod—Äthylenglykol bei 0°.

c_1 (in $C_4H_{10}O$)	c_2 (in $C_2H_6O_2$)	m_1	m_2	$K = \frac{m_1}{m_2}$
0·02139	0·01449	0·00843	0·00571	1·48
0·07820	0·04347	0·03082	0·01713	1·80
0·16620	0·09480	0·06551	0·03736	1·75
0·20564	0·11685	0·08105	0·04605	1·76
0·31785	0·18135	0·12528	0·07148	1·75
0·79950	0·44460	0·31511	0·17524	1·80

Tabelle 8.

Äther—Jod—Äthylenglykol bei 25°.

c_1	c_2	m_1	m_2	$K = \frac{m_1}{m_2}$
0·02208	0·01449	0·00870	0·00571	1·52
0·04255	0·02541	0·01677	0·01001	1·67
0·06877	0·04025	0·02710	0·01586	1·71
0·07728	0·04347	0·03046	0·01713	1·78
0·16200	0·09120	0·06385	0·03594	1·78
0·30322	0·17062	0·11951	0·06725	1·78
0·78195	0·44460	0·30820	0·17524	1·76

Auf diese Weise ergab sich der Teilungskoeffizient in dem aus zwei braunen Jodlösungen bestehenden System, laut Hinweis von Hantzsch und Vagt, von der Temperatur und Konzentration unabhängig. Nur bei sehr grosser Verdünnung entfernte er sich etwas von der mittlern Grösse. Dies erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass bei den schwachen Jodkonzentrationen, wenn die Solvate in beiden Schichten in grosser Menge entstehen, der Unterschied im Solvatationsgrad auf den Teilungskoeffizienten eine Wirkung ausübt, während in stärkern Lösungen dieselbe nicht bemerkbar ist. Die Temperaturbedingungen spielen in diesem Systeme gar keine Rolle.

Behufs weiterer Kontrolle der Hypothese von Beckmann und

Hantzsch war es wünschenswert, die Verteilung des Jods zwischen zwei Flüssigkeiten, welche durch Jod violett gefärbt werden, zu studieren, aber ein solches System zusammenzustellen, ist unmöglich, da es nicht zwei Lösungsmittel gibt, die durch Jod violett gefärbt werden und sich nicht miteinander mischen. Jedoch ist es uns möglich, diese Schwierigkeit mittels des Gesetzes der Vertretbarkeit der Phasen zu beseitigen, nach welchem zwei Phasen, die unter gegebenen Bedingungen im Gleichgewicht zu der dritten stehen, unter denselben Bedingungen auch miteinander im Gleichgewicht sein müssen.

Bei Benutzung von Glycerin als einer dritten Phase und gestützt auf die Ziffern, welche in den Tabellen 1 bis 6 gesammelt sind, können wir die Verteilung des Jods zwischen Benzol und Tetrachlorkohlenstoff studieren. Dabei habe ich das Verfahren graphischer Interpolation angewandt. Ich fand die Grössen der Teilungskoeffizienten, die in beiden Systemen den gleichen Konzentrationen der Glycerinlösungen entsprechen. Die Verhältnisse dieser Grössen stellen die gesuchten Verteilungskoeffizienten des Jods zwischen Benzol und Tetrachlorkohlenstoff dar. In den Tabellen 9 bis 11 bedeutet M die Jodkonzentration im Glycerin in Millimolen pro Liter und M_1 und M_2 die entsprechenden Konzentrationen in C_6H_6 und CCl_4.

Tabelle 9.

Benzol—Jod—Tetrachlorkohlenstoff bei 25°.

M	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
1·6	1·6 . 4·7	1·6 . 1·6	2·34
3	3 . 6·2	3 . 1·8	3·44
5	5 . 6·8	5 . 1·8	3·77
7	7 . 7·25	7 . 1·85	3·92
10	10 . 7·65	10 . 1·9	4·03
12	12 . 7·75	12 . 1·9	4·08
15	15 . 7·8	15 . 1·9	4·1
17	17 . 8·0	17 . 1·95	4·1
20	20 . 8·03	20 . 1·95	4·12

Tabelle 10.

Benzol—Jod—Tetrachlorkohlenstoff bei 50°

M	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
1·8	1·8 . 4·7	1·8 . 2·2	2·14
5	5 . 7·35	5 . 2·25	3·27
7	7 . 8·2	7 . 2·3	3·56
10	10 . 8·3	10 . 2·35	3·51
12	12 . 8·35	12 . 2·45	3·41
15	15 . 8·4	15 . 2·45	3·43
17	17 . 8·5	17 . 2·45	3·47
20	20 . 8·6	20 . 2·5	3·44

In beiden Tabellen ändert sich der Teilungskoeffizient mit der Vergrösserung der Jodkonzentration wenig. Die Abweichungen finden statt nur bei sehr schwachen Lösungen. Was die Temperatur anbetrifft, so verkleinert die Erhöhung derselben von 25 bis 50° die im Benzol zurückbleibende Jodmenge. Diese Erscheinung stimmt mit den Ansichten von Beckmann und Hantzsch überein: die dunkelrote Farbe der Benzollösungen des Jods weist darauf hin, dass diese Lösungen das Übergangsstadium bedeuten, da der Solvatationsgrad bei derselben geringer als bei den braunen — und grösser als bei den violetten Jodlösungen ist. Deshalb muss die Erhöhung der Temperatur den Teilungskoeffizienten des Jods zwischen C_6H_6 und CCl_4 verkleinern.

In bezug auf die violetten Jodlösungen ist folgendes zu bemerken. Hantzsch und Vagt nehmen an, dass in denselben keine Hydratbildung zu verzeichnen ist. Ich bin jedoch der Ansicht[1]), dass in sämtlichen Jodlösungen eine Hydratation (selbstverständlich in sehr verschiedenen Graden) stattfindet. Dies lässt sich durch die zuerst von E. Wiedemann beobachtete Erscheinung[2]) des Überganges der Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff aus violetter Farbe in braune bei starker Abkühlung beweisen. Hier können wir sehen, dass das Lösungsmittel, welches von Hantzsch und Vagt zur Zahl der Hydratationsunfähigen gerechnet wird, unter günstigen Bedingungen mit Jod Verbindungen in grosser Menge bilden kann. Unter normalen Bedingungen ist der Solvatationsgrad in violetten Lösungen natürlich sehr gering.

In bezug auf den Übergangscharakter der Benzollösung schien es zweckmässig, noch die Verteilung des Jods zwischen zwei Flüssigkeiten zu studieren, die durch J_2 eine ganz klare Violettfarbe annehmen. Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform stellen solche Lösungsmittel dar; so habe ich die Verteilung des Jods zwischen ihnen untersucht, indem ich mich des Gesetzes der Vertretbarkeit der Phasen bediente, und einerseits von den Ziffern, die für das System Glycerin—Jod—Chloroform von Hantzsch und Vagt gefunden waren, und anderseits von meinen Angaben (Tabellen 1 und 4) ausging.

Tabelle 11.

Chloroform—Jod—Tetrachlorkohlenstoff.

M	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
2·0	$2{\cdot}0 \cdot \frac{1}{0{\cdot}495}$ (bei 30°)	2·0 . 1·7 (bei 25°)	1·20
4·2	$4{\cdot}2 \cdot \frac{1}{0{\cdot}465}$ („ „)	4·2 . 1·8 („ „)	1·20

[1]) P. Waentig hat in der oben erwähnten Arbeit dieselbe Meinung ausgesprochen.
[2]) Wied. Ann. **41**, 299 (1890).

M	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
7·8	$7{\cdot}8 \cdot \frac{1}{0{\cdot}362}$ (bei 30°)	7·8 . 1·9 (bei 25°)	1·45
8·4	$8{\cdot}4 \cdot \frac{1}{0{\cdot}400}$ („ 20°)	8·4 . 1·9 („ „)	1·32

Die Schwankungen des Koeffizienten sind sehr gering und unregelmässig; seine mittlere Grösse gleicht 1·29, während bei 50° sich folgende Ziffern ergeben:

M	M_1	M_2	$K = \frac{M_1}{M_2}$
7·4	$7{\cdot}4 \cdot \frac{1}{0{\cdot}330}$	7·4 . 2·3	1·32

Auf diese Weise hängt der Teilungskoeffizient des Jods zwischen Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff von der Konzentration und der Temperatur beinahe gar nicht ab.

Im Resultate finden wir, dass alle von mir untersuchten Systeme zur Annahme der Hydratationshypothese führen. Zugunsten dieser Hypothese sprechen auch die Angaben der Thermochemie. S. Pickering[1]) fand, dass die Lösungswärmen eines Grammatoms Jod in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff — 3007 kal., — 2891 kal., — 2504 kal. gleichen. Beim Auflösen aber des Jods in Alkohol und Äther wird bedeutend weniger Wärme absorbiert (857 kal. und 768 kal.). Dies erklärt sich dadurch, dass bei Auflösung des Jods in Flüssigkeiten, welche durch dasselbe eine braune Färbung annehmen, eine Wärmetönung der Hydratbildung stattfindet, welche, wie bekannt[2]), immer den positiven Charakter hat.

Doch könnte die Hydratationshypothese nur dann sichern Boden fassen, wenn dieselbe von der quantitativen Seite behandelt werden würde, anders gesagt, wenn man auf irgendwelche Weise den Hydratationsgrad des gelösten Stoffes ausrechnen könnte. Wie es mir scheint, ist eine annähernde Ausrechnung dieser Grösse folgendermassen auszuführen. Wir wissen, dass die Mengen, in welchen sich die Jodhydrate bilden, um so geringer sind, je stärker die Lösung, und je höher die Temperatur ist. Daraus können wir schliessen, dass bei Verwirklichung beider Bedingungen, welche Hydratbildung verhindern, d. h. starker Konzentration und hoher Temperatur, muss der unmittelbar bestimmte

[1]) Journ. Chem. Soc. **53**, 865 (1888). P. Waentig hat die Lösungswärmen des Jods aufs neue bestimmt und erhielt Ziffern, aus welchen dieselben Schlussfolgerungen zu ziehen sind.

[2]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen (Stuttgart 1906), S. 23; M. Berthelot, Thermochimie (Paris 1897) I, 450—463.

Teilungskoeffizient für das gegebene Paar von Lösungsmitteln dem Verteilungskoeffizienten des freien, nicht hydratisierten Jods zwischen diesen Lösungsmitteln sehr nahe sein. Wenn uns aber die Grösse des letzten Koeffizienten bekannt ist, so ist nicht schwer auszurechnen, was für ein Jodquantum unter gegebenen Bedingungen mit dem Lösungsmittel in Verbindung steht. Soll der Verteilungskoeffizient des freien Jods n gleichen, dann wird für jeden Versuch folgende Gleichung gelten:

$$\frac{c_1}{n} + x = c_2,$$

wo c_1 die Jodkonzentration in violetter Lösung bedeutet, c_2 die Konzentration derselben in brauner Lösung, welche im Verteilungsgleichgewichte mit der violetten Phase steht, und x die Menge des mit dem Lösungsmittel verbundenen Jods. Wollen wir diese Formel auf die Verteilung des Jods zwischen Benzol und Glycerin anwenden. Bei der höchsten Temperatur und Konzentration glich der Teilungskoeffizient in diesem System 8·69. Wir nehmen an, dass dies (kürzer 8·7) auch der wirkliche Verteilungskoeffizient des nicht hydratisierten Jods zwischen C_6H_6 und $C_3H_8O_3$ ist. Dann finden wir aus den Angaben der Tabelle 1, dass die mit Glycerin verbundene Jodmenge bei 25° und allmählicher Verstärkung der Konzentration folgende Grössen annimmt (in Prozenten des ganzen Jodinhaltes in der Glycerinlösung ausgedrückt):

45·9; 30·6; 24·0; 20·2; 13·8; 11·6; 11·1; 10·1; 8·1; 7·6.

Um die Überzeugung zu gewinnen, inwiefern diese Ausrechnungsmethode richtig sei, müssen wir parallel den Solvatationsgrad des Jods $\left(\text{d. h. } \frac{100\,x}{c_2}\right)$ aus den Angaben der Verteilung desselben 1. zwischen Benzol und Glycerin, 2. zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Glycerin ausrechnen. Eine solche Ausrechnung ist von mir ausgeführt worden. Für das System Tetrachlorkohlenstoff—Jod—Glycerin habe ich den Solvatationsgrad aus den direkt gefundenen Jodmengen in beiden Phasen ausgerechnet, wobei der Verteilungskoeffizient des freien Jods auf Grund des letzten Versuches der Tabelle 6 gleich 2·5 angenommen wurde. In dem System Benzol—Jod—Glycerin aber wurde die Solvatation aus den Angaben, die mittels Interpolation erreicht worden waren, berechnet. In unten angeführter Tabelle bedeuten M, M_1 und M_2 die miteinander im Gleichgewicht stehenden Jodkonzentrationen in Glycerin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (in Grammolen auf 1 Liter), n_1 (= 8·7) und n_2 (= 2·5), die Verteilungskoeffizienten des freien Jods in beiden Systemen.

Tabelle 12.

M	M_1	M_2	$\frac{M_1}{n_1}$	$x_1\left(=M-\frac{M_1}{n_1}\right)$	$\frac{100\,x_1}{M}$	$\frac{M_2}{n_2}$	$x_2\left(=M-\frac{M_2}{n_2}\right)$	$\frac{100\,x_2}{M}$
0·0014595	0·0068538	0·0024113	0·0007885	0·0006710	46·0	0·0009645	0·0004950	33·9
0·0027014	0·0016344	0·0048227	0·0018786	0·0008228	30·5	0·0019291	0·0007723	28·6
0·005581	0·0385089	0·010452	0·004426	0·001155	20·7	0·004181	0·001401	25·1

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass in der zweiten Reihe die Grössen des Solvatationsgrades, aus den beiden Systemen ausgerechnet, miteinander ziemlich gut übereinstimmen; in erster aber und in dritter freilich nur mit einer Genauigkeit von 20—25%. Dabei ist aber der Umstand in Betracht zu ziehen, dass bei dieser Ausrechnung schon der geringste Versuchsfehler bei dem Endresultat eine Rolle spielt. Um eine gute Übereinstimmung zu erreichen, müsste man bei jedem Versuche den Teilungskoeffizienten bis auf die dritte Dezimalstelle bestimmen können; in der Praxis aber ist es schwer, schon für die zweite Dezimalstelle zu garantieren (auch fand ich den Verteilungskoeffizienten des Jods zwischen C_6H_6 und $C_3H_8O_3$ nicht direkt, sondern mittels Interpolation). Dann ist noch zu bedenken, dass ein gewisser Teil des Jods in der Benzollösung hydratisiert ist. Aber ausserdem muss man in Betracht ziehen, dass der wirkliche Teilungskoeffizient des freien Jods in diesen Systemen nur annähernd als gleich 8·7 und 2·5 zu betrachten ist, weil auch bei 50° und der höchsten Lösungskonzentration das Zerfallen der Solvate nicht vollständig ist. Dafür spricht schon der Umstand, dass die Glycerinlösung des Jods unter diesen Bedingungen in die Violettfarbe nicht übergeht. Deshalb ist anzunehmen, dass in den braun gefärbten Lösungen noch ein gewisses Quantum von Solvaten zurückbleibt, sogar unter für die Solvatation sehr ungünstigen Bedingungen. Der Prozess des Zerfallens der Solvate bleibt noch unaufgeklärt. Es ist leicht möglich, dass derselbe nicht in einfacher Absonderung des Jods und des Lösungsmittels besteht, sondern in Bildung neuer molekularer Verbindungen mit andern Verhältnissen der Komponente und mit folgender allgemeiner Formel ausgedrückt werden kann:

$$(S)_x\,(J_2)_y = (S)_x\,(J_2)_{y_1} + (J_2)_{y-y_1}.$$

Auf diese Weise kann das oben angeführte Verfahren der Solvatationsausrechnung nur annähernd richtige Resultate geben. Für die Lösungen, in welchen der Solvatationsgrad gering ist, taugt dies Verfahren gar nicht.

Die Resultate dieser Untersuchung sind folgende:

Bei Verteilung des Jods zwischen zwei solchen Lösungsmitteln, aus welchen eins durch dasselbe braun und das andere violett oder

dunkelrot gefärbt wird, steht die Änderung des Koeffizienten in regelmässiger Abhängigkeit von der Temperatur und besonders von der Konzentration. Umgekehrt in den Fällen, wo die beiden Flüssigkeiten, die das System bilden, durch Jod braun gefärbt werden, übt die Veränderung der Konzentration und Temperatur auf den Verteilungskoeffizienten fast keine Wirkung aus.

Die Wirkung der Temperatur und Konzentration auf die Jodverteilung in den Systemen, welche aus einer violetten und einer dunkelroten Lösung gebildet sind, ist schwach. Sie ist noch schwächer, wenn beide Lösungen violett gefärbt sind.

Dies alles spricht zugunsten der Hypothese, welche die ungleiche Färbung der Jodlösungen durch die Bildung molekularer Verbindungen des Jods mit den Lösungsmitteln (in sehr verschiedenen Mengen) erklärt. Die Theorie aber von Loeb und Gauthier-Charpy entspricht nicht den Resultaten meiner Versuche.

Ein ausführliches Studium über den Verlauf des Verteilungskoeffizienten in den Systemen, die aus einer braunen und einer violetten Lösung bestehen, bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen ermöglicht eine annähernde Berechnung des Solvatationsgrades des Jods in brauner Lösung.

Die gegenwärtige Untersuchung führte ich in dem Physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität zu Kiew auf Vorschlag und unter Leitung des Herrn Prof. A. Speransky aus. Es sei mir gestattet, ihm meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Gleichgewichte in ternären und quaternären Systemen, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können[1].

Von

F. Fontein.

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 10.)

Angewandte Stoffe.

1. **Amylalkohol.** Gärungsamylalkohol ist bekanntlich eine Mischung des Isoamylalkohols (Methyl-3, Butanol-1) mit dem optisch aktiven Amylalkohol (Methyl-2, Butanol-1). Weil diese Mischungen meistenteils sich wie ein einheitlicher Stoff verhalten, habe ich meine Untersuchungen mit einer derartigen Mischung ausgeführt. Der angewandte Amylalkohol, pro analysi, von Merck wurde destilliert, und die mittlere Fraktion, welche grösstenteils zwischen 131·1 und 131·4° bei 760 mm überdestillierte, für die Bestimmungen benutzt. Das spezifische Gewicht $D\frac{15\cdot5^0}{15\cdot5^0}$ dieses Alkohols war gleich 0·8140. Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ betrug — 0·94°. Weil das spezifische Drehungsvermögen des reinen optisch aktiven Amylalkohols gleich — 5·90 bis — 5·82° ist[2], enthielt der von mir benutzte Amylalkohol $\frac{0\cdot94\,.\,100}{5\cdot90} = 16\%$ optisch aktiven Amylalkohol.

2. **Äthylalkohol.** Der Äthylalkohol war reiner, hochprozentiger Äthylalkohol, woraus durch Verdünnung mit Wasser Mischungen gemacht wurden, deren Stärke aus dem spezifischen Gewicht bei 15·5° mittels der Hehnerschen Tabellen[3]) abgeleitet wurde.

3. **Methylalkohol,** pro analysi, aceton- und äthylalkoholfrei, von Merck, wurde erstens mit wasserfreiem $CuSO_4$ und darauf nach

[1]) Auszug aus meiner Inauguraldissertation: Onderzoekingen in verband met de afscheiding van foezelolie uit alcoholische vloeistoffen. Delft, Oktober 1909. — Von S. 224 ab Übersetzung aus dem Holländischen von H. E. Boeke, Leipzig.

[2]) W. Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 485 (1901); **35**, 1595 (1902).

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **19**, 485 (1880).

P. Klason und E. Norlin[1]) mit metallischem Calcium von den letzten Spuren Wasser befreit. Das spezifische Gewicht des so erhaltenen Methylalkohols betrug: $D\frac{15{\cdot}5^0}{15{\cdot}5^0} = 0{\cdot}7965$.

Von diesem Methylalkohol wurden jedesmal abgewogene Quantitäten mit abgewogenen Quantitäten Wasser zusammengebracht, so dass mit wässerigen Methylalkoholen bekannter Stärke die verschiedenen Bestimmungen ausgeführt wurden.

4. **Kochsalz.** Chlornatrium, pro analysi von Merck, welches durch Erhitzen von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit wurde.

I. Gleichgewichte zwischen flüssigen Phasen im System Amylalkohol—Äthylalkohol—Wasser.

1. Frühere Untersuchungen. Die gegenseitige Löslichkeit des Amylalkohols und Wassers ist von einigen Forschern bestimmt worden. Die aufgegebenen Werte stimmen jedoch im allgemeinen wenig überein, auch war die ganze Löslichkeitskurve bis jetzt nie bestimmt worden. Die Experimentatoren, welche einige Zahlenwerte für die gegenseitige Löslichkeit angeben, sind Wittstein[2]), Balbiano[3]), J. Verschaffelt[4]), W. Herz[5]) und Müller-Abegg[6]). Auch hat Alexejew[7]) hierüber einige Untersuchungen angestellt, doch gibt er davon nur eine graphische Darstellung.

Im ternären System Amylalkohol—Äthylalkohol—Wasser sind einige Bestimmungen angeführt worden von Duclaux[8]) und H. Pfeiffer[9]). Aus diesen Bestimmungen geht nur für einige Temperaturen ein kleiner Teil der Binodalkurve hervor; eine systematische Untersuchung über die Mischbarkeit der drei Flüssigkeiten fand bis jetzt nicht genügend statt.

2. Experimenteller Teil. Die Methode, die ich benutzt habe zur Bestimmung der Zusammensetzung einer gesättigten Lösung, welche mit einer andern gesättigten Lösung im Gleichgewicht sein kann, ist die sogenannte synthetische Methode, welche schon von Alexejew[10])

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1906, II, 1480.
[2]) Jahresber. 1862, 408.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1437 (1876).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 439 1894).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2669 (1898).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 521 (1907).
[7]) Wied. Ann. 28, 315 (1886).
[8]) Ann. Chim. Phys. [5] 7, 264 (1876).
[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 444 (1892).
[10]) Wied. Ann. 28, 306 (1886).

für binäre Mischungen angegeben und von Schreinemakers[1]) für ternäre Mischungen ausgearbeitet ist.

Bei der Anwendung dieser Methode wurde ein Glasrohr, das ungefähr 5 cm lang war, etwa 5 ccm Inhalt hatte und am offenen Ende einigermassen kapillar ausgezogen war, gewogen. Dann wurde durch einen kapillar ausgezogenen Trichter eine Menge Flüssigkeit hineingebracht und wieder gewogen; endlich wurde die zweite Flüssigkeit hinzugefügt, noch einmal gewogen und das Rohr schnell zugeschmolzen. Eine der beiden Flüssigkeiten war immer eine Äthylalkohol—Wassermischung bekannter Stärke; die andere Flüssigkeit war stets absoluter Amylalkohol. Die Mengen wurden so gewählt, dass die zugeschmolzene Röhre etwa zu drei Vierteln mit Flüssigkeit gefüllt war. Dieses ist besonders wichtig für diejenigen Komplexe, von denen erwartet wurde, dass ihre Mischungstemperatur viel höher als die Zimmertemperatur liegen würde. Wäre nämlich in diesem Falle der nicht gefüllte Raum im Rohre ziemlich gross, so würde sich durch die Entstehung grösserer Mengen Dampf in diesem Raum die Zusammensetzung der Flüssigkeit derart geändert werden haben, dass die gefundene Mischungstemperatur zuviel von der richtigen Temperatur abweicht. Wenn zuviel Flüssigkeit im Rohre wäre, so würde durch den grossen Ausdehnungskoeffizienten der alkoholischen Flüssigkeit das Volum dieser so stark zunehmen können, dass das Rohr nicht genügenden Raum enthielt und also notwendig zerspringen müsste.

Von der so erhaltenen Mischung, deren prozentische Zusammensetzung bekannt war, brauchte jetzt nur noch die Sättigungstemperatur bestimmt zu werden. Hierbei zeigten sich noch die beiden folgenden Möglichkeiten, nämlich: 1. bei einer gesättigten Mischung hatte Temperaturerniedrigung Übersättigung und also Trennung in zwei flüssige Schichten zur Folge, und 2. bei einer gesättigten Mischung gab Temperaturerhöhung eine heterogene Mischung. Wenn der zweite Fall stattfand, zeigte sich bei fortgesetzter Erwärmung, dass immer wieder eine Temperatur bestand, wobei die Mischung wieder gerade gesättigt war. Bei dieser Temperatur haben wir also aufs neue den ersten Fall, und hieraus geht hervor, dass für diejenigen Komplexe, bei denen zwei Temperaturen angegeben sind, die heterogenen Mischungen zwischen diesen Temperaturgrenzen liegen. Wo nur eine Temperatur angegeben ist, war die Trennung der gesättigten Mischung die Folge der Abkühlung.

Zur Bestimmung der Sättigungstemperatur wurde nun das Rohr an einen Eisendraht gebunden und in ein grosses Becherglas mit Wasser

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 97 (1898).

gebracht. Es konnte so leicht in der Flüssigkeit durchgeschüttelt werden und diente zugleich als Rührer für das Bad. Die Temperatur wurde abgelesen mittels eines Thermometers, welches in das Wasser gestellt war. Jetzt wurde das Wasser erwärmt oder abgekühlt, bis die trübe Flüssigkeit im Rohre klar geworden war, oder umgekehrt. Dann wurde diese Temperatur möglichst scharf bestimmt, indem das Wasser sehr langsam erwärmt oder abgekühlt wurde, und indem die Temperatur, bei der die homogene Flüssigkeit heterogen wurde, sowie die Temperatur, bei welcher die heterogene Flüssigkeit homogen wurde, beobachtet wurde. Diese Temperaturen sollen natürlich gleich sein, und ich konnte in den meisten Fällen die Differenzen bis auf 0·1° oder weniger beschränken. Die Durchschnittstemperatur wurde als Sättigungstemperatur angenommen. Speziell in der Nähe der kritischen Lösungen ist die Umwandlung sehr scharf. Bei den Lösungen, wo die Temperaturänderung nur eine sehr geringe Abscheidung einer obern oder untern Schicht gab, konnte ich bisweilen die Temperatur nur bis auf einen Grad genau feststellen. Wenn die Mischungstemperatur höher als 90° erwartet wurde, wurde anstatt Wasser Glycerin ins Becherglas gebracht, während ich dann auch meistenteils Rohre aus schwer schmelzbarem Glas nahm, da es sich bei einigen Versuchen über 100°, wo ich das nicht getan hatte, zeigte, dass das Glas stark angegriffen wurde, so dass eine konstante Mischungstemperatur nicht zu erhalten war; während des Versuches erhöhte sich diese fortwährend, weil immer Bestandteile des Glases in Lösung gingen. Jenaer Glas wurde viel weniger angegriffen, so dass damit genügend genaue Resultate erhalten wurden.

In der ersten der folgenden Reihen ist die Zusammensetzung der Lösungen des binären Systems Wasser—Amylalkohol angegeben, die folgenden Reihen sind Versuchsreihen im ternären System.

Tabelle 1.

Löslichkeit des Amylalkohols in Wasser—Äthylalkoholgemischen wechselnder Stärke bei verschiedenen Temperaturen.

Reihe 1: 0% Alkohol[1]).

% Amylalkohol	2·23	2·31	2·43
Temperatur	36 und 58°	29 und 72°	23 und 81°

% Amylalkohol	2·55	2·60	2·72	2·78
Temperatur	18 und 87°	16·5 und 91°	15 und 95°	14 und 98°

% Amylalkohol	3·38	3·96	4·95	5·44
Temperatur	7 und 112°	—0·5 und 126°	140°	145°

[1]) Mit Alkohol ist immer der Äthylalkohol gemeint.

% Amylalkohol	5·87	8·68	9·68	14·48	19·27
Temperatur	148·5°	167·0°	171·2°	182·5°	186·0°
% Amylalkohol	25·02	36·61	39·93	44·11	49·85
Temperatur	186·5°	187·5°	187·4°	186·5°	185·2°
% Amylalkohol	56·36	62·76	70·92	75·93	80·18
Temperatur	181·3°	174·0°	157·3°	141·6°	122·3°
% Amylalkohol	84·04	87·39	89·82	90·69	
Temperatur	97·3°	69·5°	34·0°	15·5°	

Reihe 2: 5·21% Alkohol.

% Amylalkohol	2·53	2·61	2·81
Temperatur	±31 und ±57°	±26 und 61°	±18 und 73·5°
% Amylalkohol	2·95	3·43	3·93
Temperatur	11·5 und 78°	4 und 92·5°	−4 und 103°

% Amylalkohol	5·33	6·74	9·95	16·20	20·65
Temperatur	121·0°	132·6°	147·9°	161·1°	165·5°
% Amylalkohol	29·85	35·12	43·64	51·27	54·31
Temperatur	170·4°	172·2°	174·1°	173·1°	171·9°
% Amylalkohol	60·54	70·71	75·46	80·03	
Temperatur	166·5°	148·5°	134·1°	113·5°	

Reihe 3: 10·65% Alkohol.

% Amylalkohol	2·86	2·96	3·21
Temperatur	±20 und ±41°	±8 und ±51°	±0 und ±160°

% Amylalkohol	5·10	7·64	9·95	14·59	21·69	30·03
Temperatur	89·5°	107·9°	118·2°	131·3°	142·6°	151·3°
% Amylalkohol	39·15	48·51	53·91	60·63	69·80	75·43
Temperatur	157·4°	160·8°	159·7°	154·6°	139·7°	122·8°

Reihe 4: 15·10% Alkohol.

% Amylalkohol	3·03	3·15	3·59	7·14	9·99
Temperatur	±0 und ±27°	±37·5°	±44·5°	77·9°	92·4°
% Amylalkohol	14·79	20·74	25·05*	29·83	39·47
Temperatur	108·0°	120·6°	127·9°	134·8°	145·1°
% Amylalkohol	43·64	49·01	55·60	61·05	65·91
Temperatur	147·9°	149·6°	148·9°	144·5°	138·2°
% Amylalkohol	70·74	74·83	81·97	84·12	87·66
Temperatur	128·3°	115·8°	±83°	±67°	±29·5°

Reihe 5: 20% Alkohol

% Amylalkohol	3·78	5·09	10·36	14·84	19·64	23·63*
Temperatur	19·2°	30·6°	60·4°	77·9°	92·5°	102·1°

% Amylalkohol	30·10	34·02	39·79	42·22	49·98
Temperatur	115·8°	122·0°	129·2°	131·5°	135·8°
% Amylalkohol	54·63	63·96	65·88	70·60	75·66
Temperatur	135·9°	128·6°	126·1°	116·2°	100·7°

Reihe 6: 24·46% Alkohol.

% Amylalkohol	4·33	7·96	12·17	16·36	20·52*	23·82*
Temperatur	4·4°	23·1°	39·5°	55·4°	69·4°	80·3°

% Amylalkohol	29·65	39·52	42·68	52·83	55·41
Temperatur	96·2°	113·6°	116·7°	123·5°	123·4°
% Amylalkohol	65·54	69·24	76·35	81·83	86·13
Temperatur	116·5°	108·4°	± 89·5°	± 61·0°	± 20·5°

Reihe 7: 28·60% Alkohol.

% Amylalkohol	8·48	13·27	17·57	21·71
Temperatur	6·0°	20·8°	34·1°	48·8°
% Amylalkohol	26·77	31·40	35·10	40·80
Temperatur	66·9°	80·9°	89·9°	100·4°
% Amylalkohol	44·01	49·57	54·32	61·74
Temperatur	104·8°	109·4°	111·3°	107·6°
% Amylalkohol	69·38	78·36	82·68	85·05
Temperatur	97·7°	± 71·5°	± 40·5°	± 17·0°

Reihe 8: 33·55% Alkohol.

% Amylalkohol	15·44	21·52	24·65	30·69	34·07
Temperatur	4·5°	20·7°	30·6°	52·9°	63·9°
% Amylalkohol	40·55	40·97	45·02	51·39	55·81
Temperatur	79·6°	80·7°	87·7°	93·4°	94·2°
% Amylalkohol	60·75	66·23	70·96	74·44	
Temperatur	92·8°	87·8°	77·7°	67·8°	

Reihe 9: 38·29% Alkohol.

% Amylalkohol	25·54	30·46	39·06	48·70	58·03
Temperatur	10·6°	25·4°	52·4°	71·7°	76·9°
% Amylalkohol	65·73	72·84	80·04		
Temperatur	71·2°	55·4°	± 23·5°		

Reihe 10: 42·97% Alkohol.

% Amylalkohol	31·02	32·90	39·35	45·37	55·92
Temperatur	6·2°	11·1°	28·0°	42·2°	55·4°
% Amylalkohol	60·45	70·21	74·90	76·28	
Temperatur	55·7°	43·1°	28·5°	23·5°	

Reihe 11: 48·03% Alkohol.

% Amylalkohol	38·82	44·59	51·83	58·40
Temperatur	3·5°	14·3°	25·0°	29·6°
% Amylalkohol	61·76	67·15	69·43	74·21
Temperatur	29·4°	24·3°	20·8°	8·3°

Über die bei diesen Bestimmungen beobachteten Erscheinungen das folgende: Die oft vorkommende Erscheinung, dass bei den kritischen Lösungen oder den Lösungen, deren Zusammensetzung nur wenig von der einer kritischen Lösung abweicht, eine bläuliche Opalisation der homogenen Flüssigkeit der Trennung in zwei Schichten vorhergeht, tritt auch bei diesem ternären System auf. Diese Erscheinung ist zuerst von Guthrie[1]) für binäre Mischungen beobachtet worden und später

[1]) Phil. Mag. [5] **18**, 504 (1884).

von verschiedenen Forschern für binäre sowie für ternäre Mischungen gefunden. Während diese Opalisationserscheinungen bisweilen so stark auftreten können, dass die genaue Trennungstemperatur dadurch nicht mehr scharf zu bestimmen ist[1]), war in dem von mir untersuchten Systeme die Umwandlung bei diesen Mischungen gerade am schärfsten. Die opale Flüssigkeit blieb ganz durchsichtig, so dass z. B., solange die Flüssigkeit homogen war, die Skala eines Thermometers sehr genau durch das Rohr hindurch beobachtet werden konnte. In dem Augenblick, als die Trennung eintrat, wurde die Flüssigkeit plötzlich ganz undurchsichtig. Die Temperatur, bei welcher die Opalisation anfing, lag meistens nicht mehr als 0·5 bis 1° über der Mischungstemperatur. Diese Opalisation trat bei jeder Reihe auf, wenn der Amylalkoholgehalt etwa 20 bis 25°/₀ betrug. Diejenigen Bestimmungen, bei denen diese Erscheinung sehr auffallend war, habe ich in der Tabelle mit einem * versehen.

Auch die von Ostwald[2]) beobachtete Erscheinung plötzlicher Schaumbildung bei durch Erwärmen homogen gemachten Lösungen, während bei den heterogenen Mischungen von Schaumbildung keine Rede ist, habe ich beobachtet. Wo Ostwald es jedoch vorkommen lässt, als ob nur bei den kritischen Mischungen, und dann noch nur unmittelbar über der kritischen Mischungstemperatur eine starke Neigung zur Schaumbildung anwesend ist, dehnte im von mir untersuchten System das Gebiet, wo die Lösungen beim Umschütteln schäumten, sich viel weiter aus. So zeigten z. B. alle wässerigen Lösungen, d. h. die Lösungen, welche die Zweige KL_w der Binodalkurven (Fig. 3) darstellen, über ihrer Sättigungstemperatur Neigung zur Schaumbildung. Die Lösungen, welche viel Amylalkohol enthielten, konnten jedoch über ihrer Sättigungstemperatur meist nicht mehr zum Schäumen gebracht werden. Die Flüssigkeiten, welche über ihrer Mischungstemperatur schäumten, behielten diese Eigenschaft auch bei weiterer Temperaturerhöhung, so dass bei den homogenen Flüssigkeiten, auch bei Temperaturen, welche weit über der Sättigungstemperatur lagen, noch eine deutliche, obgleich vielleicht etwas weniger starke Neigung zur Schaumbildung anwesend war.

Weiter fiel die Temperatur, wo die Neigung zur Schaumbildung entstand oder aufhörte, nicht immer vollkommen zusammen mit der Sättigungstemperatur, sondern lag die erste oft einige Zehntelgrade unter der letztern. Als wirkliche Sättigungstemperatur wurde dann auch immer diejenige Temperatur angenommen, bei welcher die klare Flüssigkeit

[1]) Siehe z. B. P. A. Meerburg, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 646 (1902).
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl. II². I, S. 683.

trübe zu werden anfing, oder umgekehrt, und nie diejenige, bei welcher die Schaumbildung aufhörte oder anfing.

Die erhaltenen Resultate lassen sich jetzt graphisch darstellen in einem Koordinatensystem, indem auf der Abszisse der Amylalkoholgehalt und auf der Ordinate die Temperatur angegeben wird. Man erhält so für jede Reihe eine Kurve, welche Kurven in Fig. 1 schematisch dargestellt worden sind.

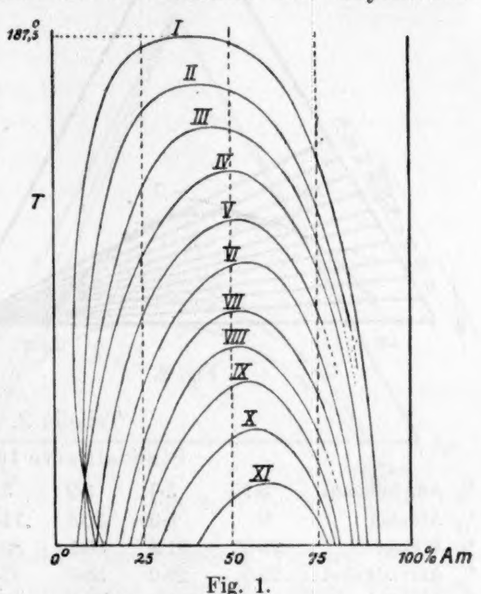


Fig. 1.

Die Schnittpunkte eines Perpendikels auf der Temperaturachse, mit Kurve I (die graphische Darstellung der Reihe 1 aus der Tabelle) stellen zwei konjugierte Lösungen des binären Systemes Amylalkohol—Wasser dar. Bei der Temperatur von 187·5°, welche vom obern Punkte dieser Kurve angegeben wird, koinzidieren diese beiden Schnittpunkte. Diese ist also die kritische Mischungstemperatur des binären Systemes. Über dieser Temperatur sind Amylalkohol und Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Die kritische Zusammensetzung, welche man nach Ostwald[1]) ableiten kann, indem man die zu jeder Temperatur gehörenden mittlern Konzentrationen durch eine Linie verbindet und diese (gebogene) Linie ausdehnt, bis sie die Löslichkeitskurve schneidet, beträgt etwa 33 % Amylalkohol.

Die Schnittpunkte eines Perpendikels auf der Temperaturachse mit einer der übrigen Kurven geben nicht zwei konjugierte Lösungen an; diese beiden Lösungen haben nämlich nur dasselbe Verhältnis zwischen Alkohol- und Wassergehalt. Auch stellt der höchste Punkt einer solchen Kurve keine kritische Lösung dar[2]), sondern dies ist nur die höchste Temperatur, wobei unter den gegebenen Umständen zwei verschiedene Phasen miteinander im Gleichgewicht sein können. Man spricht deshalb am besten hier nur von Maximaltemperatur.

Aus den erhaltenen Resultaten kann man jetzt auch, in der üb-

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl. II[2]. I, S. 674.

[2]) Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 121 (1898).

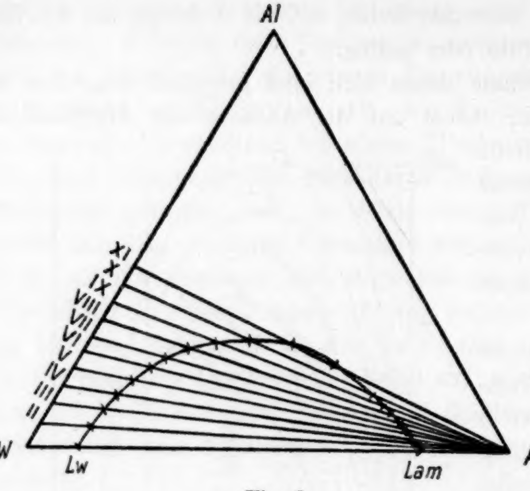


Fig. 2.

lichen Weise (Fig 2), die Binodalkurven für eine bestimmte Temperatur ableiten. Ich habe die verschiedenen Punkte der Binodalkurven für 0, 15·5 und 28° berechnet und in der Tabelle 2 notiert. Die Amylalkoholgehalte der Binodalkurve für 0° sind grösstenteils durch graphische Extrapolation erhalten.

Tabelle 2.

Binodalkurve für 0°.

% Amylalkohol	3·95	3·7	3·2	3·0	3·1	3·7	6·4	14·0
% Alkohol	0	5·0	10·3	14·6	19·4	23·5	26·8	28·8
% Wasser	96·05	91·3	86·5	82·4	77·5	72·8	66·8	57·2
% Amylalkohol	22·0	29·0	38·0	62·5	76·5	80·5	86·0	91·1
% Alkohol	30·0	30·5	29·8	19·9	11·3	8·4	4·0	0
% Wasser	48·0	40·5	32·2	17·6	12·2	11·1	10·0	8·9

Binodalkurve für 15·5°.

% Amylalkohol	2·7	2·8	2·9	3·0	3·5	6·3	11·7	19·5
% Alkohol	0	5·0	10·4	14·6	19·3	22·8	25·2	27·0
% Wasser	97·3	92·2	86.7	82·4	77·2	70·9	63·1	53·5
% Amylalkohol	27·3	34·8	45·5	61·0	72·0	78·0	85·2	90·7
% Alkohol	27·8	28·0	26·2	19·7	13·4	9·5	4·2	0
% Wasser	44·9	37·2	28·3	19·3	14·6	12·5	10·6	9·3

Binodalkurve für 28°.

% Amylalkohol	2·3	2·6	2·8	3·0	4·8	9·0	15·7	24·0
% Alkohol	0	5·1	10·4	14·6	19·1	22·2	24·1	25·5
% Wasser	97·7	92·3	86·8	82·4	76·1	68·8	60·2	50·5

% Amylalkohol	31·5	39·5	55·5	64·5	75·2	79·0	84·3	87·7	90·2
% Alkohol	26·2	26·0	21·4	17·0	10·7	8·0	4·5	1·9	0
% Wasser	42·3	34·5	23·1	18·5	14·1	13·0	11·2	10·4	9·8

Bei der Konstruktion der drei Binodalkurven in einem Dreieck bemerkt man sofort einen Unterschied der Binodalkurve von 0° einerseits und der von 15·5 und 28° anderseits. In Fig. 3 habe ich die Binodalkurven von 0 und 28° schematisch dargestellt. Eine Gerade

aus L_w (die Zusammensetzung der gesättigten wässerigen Lösung welche nur Amylalkohol enthält) nach Al (reinem Äthylalkohol) geht in der Figur für 0° anfangs durch das heterogene Feld. Bei den beiden andern Temperaturen liegen diese beiden Geraden ganz im homogenen Feld. Hieraus geht hervor, dass beim Versetzen einer gesättigten wässerigen Amylalkohollösung bei 0° mit Alkohol, anfangs eine Entmischung (durch das Entstehen einer kleinen amylalkoholreichen Schicht) auftreten wird; diese Schicht wird sich bei fortgesetztem Zusatz des Alkohols wieder lösen. Macht man denselben Versuch bei 15·5 oder bei 28°, so wird keine Entmischung auftreten. Beide Tatsachen habe ich auch experimentell bestätigt.

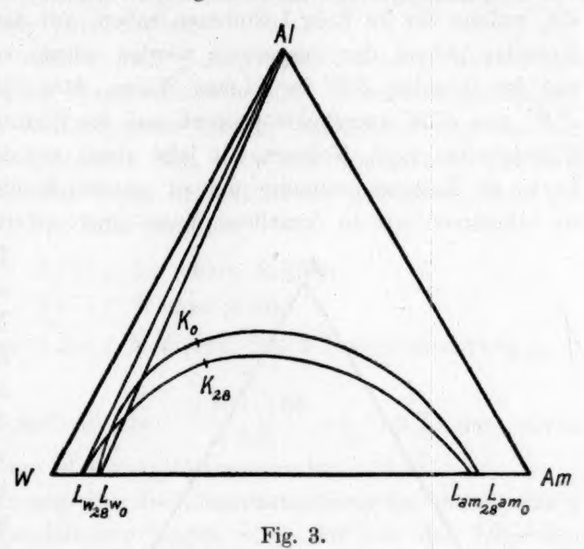


Fig. 3.

Die Lage der konjugierten Punkte ist jetzt noch unbekannt. Zur Ermittlung derselben müssen bei einer bestimmten Temperatur je zwei Schichten miteinander ins Gleichgewicht gebracht und die beiden Schichten getrennt analysiert werden.

Weil die verschiedenen Methoden, welche in der Literatur angegeben sind, zur Bestimmung einer oder zweier Bestandteile in Mischungen von Amylalkohol, Alkohol und Wasser, beinahe alle empirisch sind, und diejenigen, welche nicht nur dienten zur Bestimmung kleiner Quantitäten Fuselöl in vergorenen Flüssigkeiten, mir nicht sehr genau zu sein schienen, habe ich zur Bestimmung der Zusammensetzung der konjugierten Schichten eine indirekte Methode benutzt.

Zur Bestimmung, z. B. der Zusammensetzung einer willkürlichen obern Schicht, wurde ein Teil derselben in ein Glasrohr gebracht und gewogen. Dann wurde noch eine gewogene Quantität Wasser hinzugefügt und das Rohr zugeschmolzen.

Die Zusammensetzung der zu untersuchenden obern Schicht soll natürlich in einem Punkt der übereinstimmenden Binodalkurve $L_W K L_{Am}^{t°}$

(Fig. 4) liegen. Nehmen wir jetzt einen willkürlichen Punkt der Binodalkurve, z. B. P, als Zusammensetzung der obern Schicht an, so sollte diese, wenn sie mit Wasser versetzt würde, im selben Verhältnis wie die, welche wir im Rohr bekommen haben, mit der obern Schicht einen Komplex geben, der dargestellt werden würde von einem Punkte P' auf der Geraden PW in solcher Weise, dass die Längen der Stücke PP' und $P'W$ umgekehrt proportional der Quantitäten der gewogenen Flüssigkeiten sind. Nehmen wir jetzt einen andern Punkt der Binodalkurve als Zusammensetzung der zu untersuchenden obern Schicht an, so bekommen wir in derselben Weise einen zweiten Punkt im Dreieck für die Zusammensetzung des Komplexes. Machen wir jetzt dieselbe Berechnung für alle Punkte der Binodalkurve, so bekommen wir eine Reihe Punkte im Dreieck, welche wir miteinander verbinden können, so dass eine Kurve entsteht, welche dieselbe Form hat wie die Binodalkurve, jedoch in kleinern Verhältnissen. Einer dieser Punkte gibt natürlich den wirklichen Komplex im Rohre an, und zur Bestimmung dieses Punktes braucht man nur die Sättigungstemperatur der im Rohre vorhandenen Mischung zu bestimmen. Weil nämlich bei der Sättigungstemperatur die Zusammensetzung des Komplexes zugleich auf der Binodalkurve dieser Temperatur liegt, muss der Schnittpunkt S der ersten Kurve mit der Binodalkurve die Zusammensetzung des Komplexes darstellen. Zur Ermittlung der Zusammensetzung der ursprünglichen obern Schicht braucht man nur noch aus dem Eckpunkt W eine Gerade zu ziehen durch den Schnittpunkt S bis zur ursprünglichen Binodalkurve; der Punkt B, der Schnittpunkt mit der Binodalkurve, stellt also die Zusammensetzung der untersuchten obern Schicht dar.

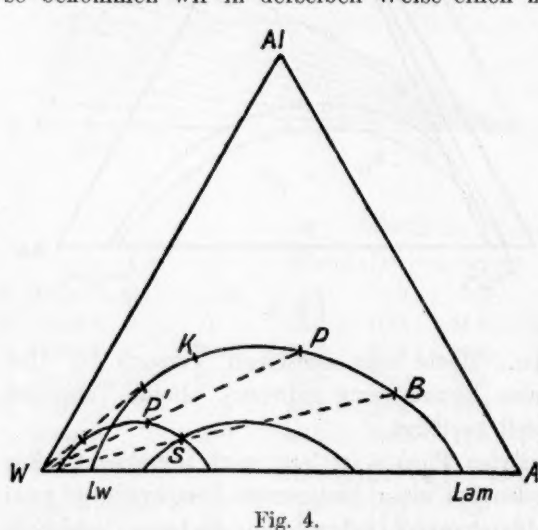


Fig. 4.

Zur Erhaltung eines scharfen Schnittpunktes ist es wünschenswert, ungefähr gleich grosse Quantitäten der obern Schicht und des Wassers in das Rohr zu bringen; auch braucht man nicht die ganze Binodal-

kurve zu verkleinern, weil die Lage des gesuchten Punktes wohl ungefähr geschätzt werden kann, so dass man nur den Teil der Binodalkurve zu verkleinern braucht, worauf der Punkt erwartet wird.

Zur Verdeutlichung ein Beispiel:

Ein Komplex, enthaltend: 39·3 % Amylalkohol, 18·3 % Alkohol und 42·4 % Wasser, wurde im Thermostaten bei 28° wiederholt geschüttelt. Nachdem das Gemisch die Temperatur von 28° vollkommen angenommen hatte, und die beiden Schichten sich ganz klar voneinander getrennt hatten, wurde ein Teil der obern Schicht in ein gewogenes Rohr gebracht und gewogen. Das Rohr enthielt:

	2·163 g	der obern Schicht.
Hierzu wurden	2·077 g	Wasser gefügt.
Das Rohr enthielt also	4·240 g	Komplex, dessen Zusammensetzung noch unbekannt war.

Dieser Komplex enthielt also: $\frac{2{\cdot}163\,.\,100}{4{\cdot}240} = 51{\cdot}2\,\%$ der obern Schicht und zeigte seine Mischungstemperatur bei 136·5°.

Wir können annehmen, dass die Zusammensetzung der obern Schicht auf dem Teil der Binodalkurve liegen wird, der von den folgenden Punkten gebildet wird:

% *Am*	39·5	55·5	64·5	75·2
% *Al*	26·0	21·4	17·0	10·7

Der Punkt, der den Komplex im Rohre darstellt, muss also auf der Kurve liegen, welche man ziehen kann durch die Punkte, welche die Komplexe darstellen, die 51·2 % der genannten Lösungen enthalten. Die Zusammensetzung der Komplexe findet man also durch Multiplikation des Amylalkohol- und des Alkoholgehaltes mit 0·512. Diese Komplexe enthalten also:

% *Am*	20·2	28·4	33·0	38·5
% *Al*	13·3	11·0	8·7	6·5

Weiter muss der Komplex im Rohr auf der Binodalkurve von 136·5° liegen. Aus Tabelle 1 können wir die Zusammensetzung einiger Lösungen der Binodalkurve von 136·5° ableiten. Diese Binodalkurve enthält z. B. folgende Lösungen:

% *Am*	17·3	31·3	52·5
% *Al*	8·8	10·4	9·5

Die beiden Kurven, welche man jetzt graphisch durch die beiden Reihen von Punkten ziehen kann, schneiden einander in dem Punkte, der angibt:

30·0 % Amylalkohol
und 10·2 % Alkohol.

Der Komplex im Rohr muss also diese Zusammensetzung gehabt haben, und weil dieser 51·2 % der zu untersuchenden obern Schicht enthielt, bestand die obere Schicht aus:

$$\frac{30{\cdot}0\,.\,100}{51{\cdot}2} = 58{\cdot}6\,\%\ \text{Amylalkohol},$$

$$\frac{10{\cdot}2\,.\,100}{51{\cdot}2} = 19{\cdot}9\,\%\ \text{Alkohol},$$

und also: $100 - 58{\cdot}6 - 19{\cdot}9 = 21{\cdot}5\,\%$ Wasser.

Man kann auch anstatt Wasser zur obern Schicht eine Mischung bekannter Stärke von Alkohol und Wasser fügen, damit die Mischungstemperatur weniger hoch liege. Die Änderungen in der Konstruktion bestehen nur darin, dass die verschiedenen Geraden, anstatt nach *W*, nach dem Punkt der Geraden *WAl*, der die Stärke des zugesetzten Alkohols darstellt, zu ziehen sind.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung einer untern Schicht folgt man ganz derselben Arbeitsweise, nur wird anstatt Wasser eine gewogene Quantität Amylalkohol ins Rohr gebracht. Die Konstruktion ist dieselbe mit dem Unterschied, dass jetzt alle Geraden durch *Am*, anstatt durch *W* gezogen werden müssen.

Die Genauigkeit der Methode lässt sich bekanntlich prüfen, indem man von gewogenen Quantitäten Amylalkohol, Alkohol und Wasser ausgeht. Der Punkt, der den Komplex darstellt, muss nämlich auf der Konjugationsgeraden der obern und untern Schicht liegen. Weil bei den in dieser Art ausgeführten Bestimmungen die Zusammensetzung des Komplexes im allgemeinen nicht zuweit von der erhaltenen Konjugationslinie entfernt war (siehe Tabelle 3), so stellte sich heraus, dass diese Methode genügend genaue Resultate lieferte.

Liegt die Sättigungstemperatur der im Röhrchen enthaltenen Mischung hoch, so kann es Schwierigkeiten bieten, aus der graphischen Darstellung, wie sie durch die Fig 1 angegeben wird, die Binodalkurve zu konstruieren Wenn nämlich die Mehrzahl der Kurven ihre Maximumtemperatur unterhalb dieser Sättigungstemperatur hat, so können zu wenig Schnittpunkte übrig bleiben, um daraus noch den Verlauf der Binodalkurve scharf zu konstruieren.

Diese Schwierigkeit ist jedoch in der folgenden Weise zu heben.

In einem rechteckigen Koordinatensystem trägt man auf der Abszissenachse den Alkoholgehalt von jeder Serie der Tabelle 3 ein und auf der Ordinatenachse die Temperatur. Man richtet dann aus jedem

Punkte der Abszissenachse, der eine untersuchte Alkohol—Wassermischung angibt, eine Normale auf und bezeichnet auf dieser Normale die Temperatur, bei der die Mischung mit einer bestimmten Menge (z. B. 5%) Amylalkohol gerade gesättigt ist. Man erhält so eine Reihe von Punkten, die man durch eine Linie verbindet. Daraufhin macht man dasselbe für die Temperaturen, bei denen die Kurven 10, 15, 20 usw.% Amylalkohol enthalten. In dieser Weise entsteht eine Reihe von Linien, die sämtlich nur eine geringe Krümmung zeigen und sich daher leicht

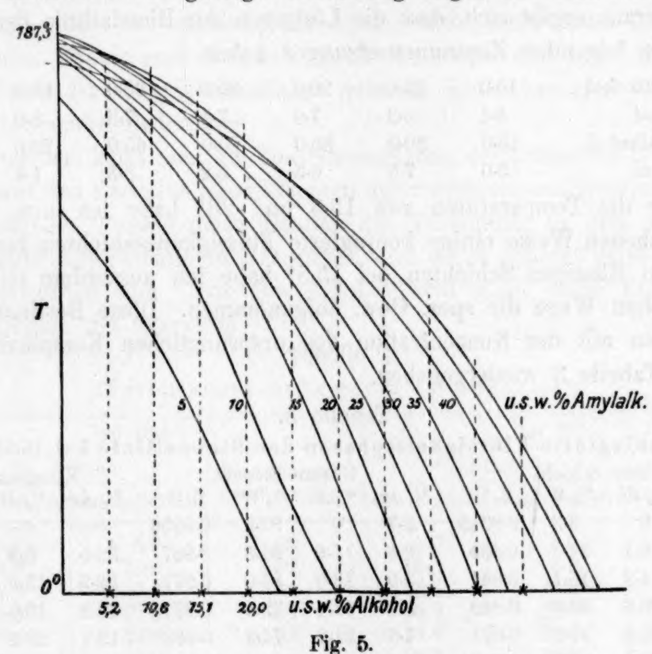


Fig. 5.

genau ziehen lassen. Aus dieser graphischen Darstellung nun lässt sich bei jeder Temperatur die Binodallinie bequem konstruieren. Errichtet man nämlich bei der gewünschten Temperatur eine Normale auf die Temperaturachse, so gibt z. B. der Schnittpunkt mit der Linie von 5% Amylalkohol das Verhältnis an zwischen Alkohol und Wasser, wenn der Amylalkohol 5% beträgt. Die darauf folgenden Schnittpunkte geben das Verhältnis an für einen Gehalt an Amylalkohol von 10, 15, 20 . . .%. Man zieht also im Dreieck von der Seite *AlW* aus nach dem Endpunkte *Am* alle die Linien, die den gefundenen Verhältnissen zwischen Alkohol und Wasser entsprechen, und setzt darauf hintereinander den zugehörigen Amylalkoholgehalt (5, 10, 15 . . .%) ab, wobei man daher eine grosse Anzahl Punkte der Binodalkurve erhält.

Beispiel: Es soll die Binodallinie für 150° genau konstruiert werden.

Bei der Temperatur von 150° geben die verschiedenen Linien in der graphischen Darstellung der Fig. 5 an, dass bei einem Amylalkoholgehalt von 10, 15, 20, 25 ...% der Gehalt an Alkohol im Wasser-Alkoholgemisch, das man als mit dem Amylalkohol vermischt betrachten kann, der Reihe nach beträgt:

4·9; 7·4; 8·8; 9·9; 11·1; 12·3; 13·5;
14·6; 15·1; 14·5; 13·0; 9·9 und 5·2%.

Hieraus ergibt sich, dass die Lösungen der Binodallinie der Reihe nach die folgenden Zusammensetzungen haben.

% Amylalkohol	10·0	15·0	20·0	25·0	30·0	35·0	40·0
% Alkohol	4·4	6·3	7·0	7·4	7·8	8·0	8·1
% Amylalkohol	45·0	50·0	55·0	60·0	65·0	70·0	
% Alkohol	8·0	7·5	6·5	5·2	3·5	1·6	

Für die Temperaturen von 15·5 und 28° habe ich nun in der beschriebenen Weise einige konjugierte Flüssigkeitsschichten bestimmt. Von den flüssigen Schichten bei 15·5° habe ich ausserdem mit einer Mohrschen Wage die spez. Gew. aufgenommen. Diese Bestimmungen zusammen mit der Konzentration des ursprünglichen Komplexes sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Konjugierte Flüssigkeitsphasen der Binodallinie bei 15·5°.

Obere Schicht				Untere Schicht				Komplex		
% Am	*% Al*	*% W*	S. G.	*% Am*	*% Al*	*% W*	S. G.	*% Am*	*% Al*	*% W*
90·7	0	9·3	0·8315	2·7	0	97·3	0·9956	—	—	—
82·6	6·1	11·3	0·835	2·8	5·9	91·3	0·987	32·5	5·9	61·6
70·7	14·2	15·1	0·841	3·0	13·0	84·0	0·977	32·9	13·2	53·9
59·4	20·6	20·0	0·849	3·1	17·4	79·5	0·971	32·2	19·0	48·8
47·4	25·6	27·0	0·861	4·6	21·2	74·2	0·962	19·7	22·4	57·9
32·4	28·1	39·5	0·889	10·8	24·8	64·4	0·943	23·9	26·7	49·4
—	—	—	—	17·6	26·6	55·8	0·924	17·6	26·6	55·8
25·6	27·7	46·7	0·905	—	—	—	—	25·6	27·7	46·7

Zusammensetzung der kritischen Lösung.

20% *Am* 27% *Al* 53% *W*

Konjugierte Flüssigkeitsphasen der Binodallinie bei 28°.

Obere Schicht			Untere Schicht			Komplex		
% Am	*% Al*	*% W*	*% Am*	*% Al*	*% W*	*% Am*	*% Al*	*% W*
90·2	0	9·8	2·3	0	97·7	—	—	—
82·5	5·8	11·7	2·6	5·0	92·4	40·4	5·3	54·3
75·4	10·6	14·0	2·7	8·8	88·5	30·0	9·6	60·4
67·0	15·5	17·5	2·9	12·5	84·6	32·2	13·9	53·9
58·6	19·9	21·5	3·3	15·9	80·8	39·3	18·3	42·4
46·6	24·6	28·8	5·0	19·5	75·5	29·7	22·2	48·1
31·4	26·2	42·4	11·0	23·0	66·0	19·5	24·2	56·3

Zusammensetzung der kritischen Lösung.

20 % *Am* 25 % *Al* 55 % *W*

Die Zusammensetzung der kritischen Lösungen ist in der nachfolgenden Art abgeleitet. Erstens kann dies geschehen in derselben Weise, wie es bei binären Systemen gemacht wird. Verbindet man nämlich die Mitten aller Konjugationslinien mittels einer (gebogenen) Linie, so wird die Verlängerung dieser Linie die Binodalkurve im kritischen Punkte schneiden. Auch könnte man alle Konjugationslinien verteilen in Stücke, die sich verhalten wie $n:m$. Der geometrische Ort der so erhaltenen Punkte geht ebenfalls durch den kritischen Punkt. Die durch die Mitten der Konjugationslinien gehende Linie hat also als solche keine besondere Bedeutung.

Zweitens kann man die Zusammensetzung der kritischen Lösung ableiten aus den Verteilungskoeffizienten der verschiedenen Komponenten[1]). Im kritischen Punkte muss nämlich das Verhältnis, in dem sich eine bestimmte Komponente in der untern und obern Schicht verteilt, gleich eins geworden sein. Für den Alkohol sind z. B. diese Verteilungskoeffizienten die folgenden.

Tabelle 4.

Verteilungskoeffizienten des Alkohols[2]).

bei 15·5°			bei 28°		
% Alkohol		Verteilungskoeffizienten	% Alkohol		Verteilungskoeffizienten
obere Schicht	untere Schicht		obere Schicht	untere Schicht	
6·1	5·9	1·03	5·8	5·0	1·16
14·2	13·0	1·09	10·6	8·8	1·20
20·6	17·4	1·18	15·5	12·5	1·24
25·6	21·2	1·21	19·9	15·9	1·25
28·1	24·8	1·13	24·6	19·5	1·26
—	—	—	26·2	23·0	1·14

Fig. 6 gibt die Verteilungskoeffizienten des Alkohols bei 15·5° graphisch wieder.

In dieser graphischen Darstellung der Verteilungskoeffizienten haben wir ausserdem ein Hilfsmittel, um die Zusammensetzung der zweiten Schicht, die mit jeder beliebigen andern Schicht konjugiert ist, kennen zu lernen. Nehmen wir z. B. an, dass wir wissen wollen, welche Zusammensetzung die Schicht hat, die bei 15·5° mit einer 68·8% Amylalkohol und 15·5% Alkohol enthaltenden obern Schicht konjugiert ist,

[1]) P. A. Meerburg, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 651 (1902).

[2]) Der Umstand, dass diese Verhältnisse bei wachsendem Alkoholgehalt sich erst weiter von der Einheit entfernen, tut der Gültigkeit der Regel selbstverständlich gar keinen Abbruch; schliesslich müssen sie sich der Einheit doch wieder nähern.

so suchen wir in der graphischen Darstellung der Verteilungskoeffizienten des Alkohols bei dieser Temperatur den Koeffizienten auf, der zu einem Alkoholgehalt der obern Schicht von 15·5% hinzugehört. Dieser Koeffizient ergibt sich hier zu 1·10, der Alkoholgehalt der konjugierten untern Schicht muss daher $\frac{15{\cdot}5}{1{\cdot}10} = 14{\cdot}1\,\%$ sein. Die Zusammensetzung der untern Schicht ist also jetzt bekannt, weil sie in einem Punkte der Binodallinie für 15·5° liegen muss. Wir brauchen daher nur in der graphischen Darstellung der Binodallinie für 15·5° den Amylalkohol- (oder Wasser-)gehalt aufzusuchen für einen Alkoholgehalt der untern Schicht von 14·1%. Die betreffende untere Schicht enthält danach 3·0% Amylalkohol und 82·9% Wasser.

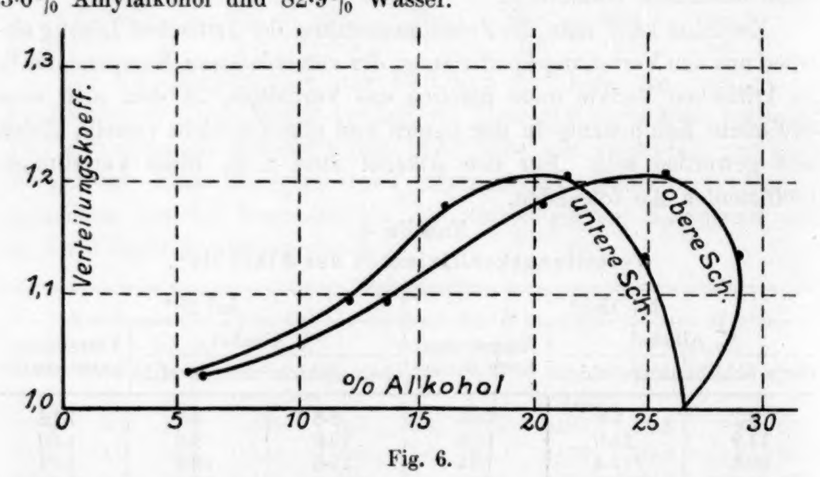


Fig. 6.

Man kann selbstverständlich auch wie beim Alkohol den Amylalkohol- und den Wassergehalt der konjugierten Schicht finden aus der übereinstimmenden graphischen Darstellung der Verteilungskoeffizienten dieser beiden letzten Komponenten.

Um den Gehalt an einer bestimmten Komponente bei zwei konjugierten Lösungen zu finden, kann man auch noch einfacher vorgehen. Zieht man z. B. im Diagramm der Verteilungskoeffizienten des Alkohols eine Linie parallel zur Abszissenachse, so schneidet diese die beiden Kurven jedesmal in zwei Punkten, die den Alkoholgehalt der beiden konjugierten Schichten angeben.

Schliesslich haben wir in der graphischen Darstellung der Verteilungskoeffizienten noch ein Hilfsmittel, um graphisch auszumachen, in welche beiden Schichten ein bestimmter Komplex des heterogenen Gebietes sich spalten wird. Wir können nämlich mit Hilfe der Ver-

teilungskoeffizienten beliebig viele Konjugationslinien ziehen und ebenso verschiedene Konjugationslinien sehr nahe aneinander derart anbringen, dass der Punkt, der die Zusammensetzung des Komplexes angibt, in diesem Linienbüschel zu liegen kommt. Liegt jetzt die Zusammensetzung des Komplexes zufällig auf einer dieser gezogenen Konjugationslinien, so gibt diese Linie schon unmittelbar die Zusammensetzung der Schichten an. Liegt die Zusammensetzung des Komplexes zwischen zwei Konjugationslinien, so kann man entweder so lange neue Konjugationslinien konstruieren zwischen diesen dem Komplexe an beiden Seiten am nächsten liegenden, bis eine Konjugationslinie durch den Komplex hin-

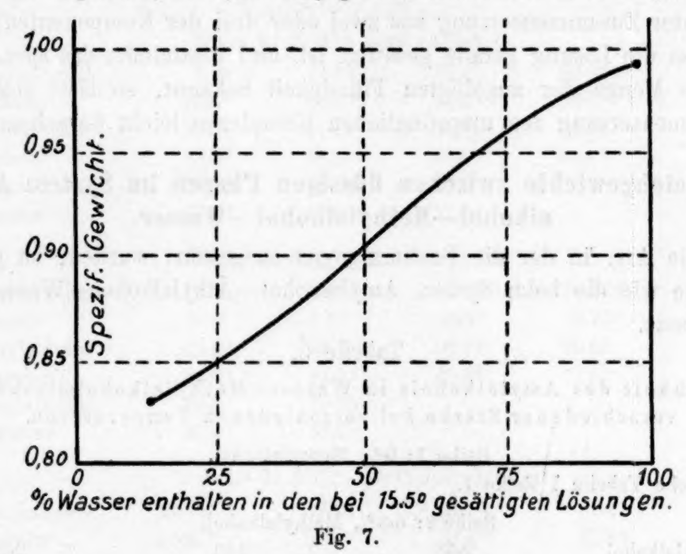


Fig. 7.

durch geht, oder die Konjugationslinie, die durch den Komplex gehen soll, nach Augenmass anbringen.

In der Tabelle 3 sind bei der Zusammensetzung der konjugierten Schichten für 15·5° ausserdem die spez. Gew. erwähnt. Aus den gesamten spez. Gewichtsbestimmungen geht hervor, dass über die ganze Binodallinie die Dichte mit zunehmendem Wassergehalt ständig wächst. Ich habe deshalb eine graphische Darstellung konstruiert, die den Zusammenhang zwischen spez. Gew. und Wassergehalt angibt, indem diese beiden Grössen in einem rechteckigen Koordinatensystem als Abszisse und Ordinate eingetragen werden (Fig. 7).

Die erhaltenen Punkte bilden zusammen eine fast gerade, schwach S-förmig gebogene Linie. Mit Hilfe dieser Linie ist es nun möglich, bei einer bei 15·5° gesättigten Mischung der drei Komponenten aus

dem spez. Gew. unmittelbar die Zusammensetzungen kennen zu lernen. Man liest dazu in der graphischen Darstellung den zum gefundenen spez. Gew. gehörenden Wassergehalt ab, während dann der Alkohol- und Wassergehalt gegeben werden vom Punkte der Binodallinie für 15·5°, dessen Wassergehalt dem gefundenen Wassergehalte gleich ist.

Wir haben aber jetzt ausserdem ein Mittel, um von einer ganz willkürlichen Mischung der drei Komponenten, gleichgültig ob sie eine homogene Lösung bildet oder nicht, die Zusammensetzung zu ermitteln. Dazu fügen wir zu einer abgewogenen Quantität der Mischung bei 15·5° so viel von einer der drei Komponenten (oder einer Mischung bekannter Zusammensetzung aus zwei oder drei der Komponenten) hinzu, dass die Lösung gerade gesättigt ist, und bestimmen das spez. Gew. Ist die Menge der zugefügten Flüssigkeit bekannt, so lässt sich die Zusammensetzung des ursprünglichen Komplexes leicht berechnen[1]).

II. Gleichgewichte zwischen flüssigen Phasen im System Amylalkohol—Methylalkohol—Wasser.

Die Art, in der die Bestimmungen ausgeführt wurden, ist genau dieselbe wie die beim System Amylalkohol—Äthylalkohol—Wasser beschriebene.

Tabelle 5.

Löslichkeit des Amylalkohols in Wasser—Methylalkoholmischungen verschiedener Stärke bei verschiedenen Temperaturen.

Reihe 1: 0% Methylalkohol.

Siehe Tabelle 1 Reihe 1.

Reihe 2: 6·9% Methylalkohol.

% Amylalkohol	2·58		2·81		2·99
Temperatur	± 35 und ± 50°		± 21·5 und 63°		± 17 und 69°
% Amylalkohol	3·80		4·38		5·31
Temperatur	± 1 und ± 92·5°		± — 5 und ± 103°		± 113·5
% Amylalkohol	7·08	9·54	16·60	22·59	29·98
Temperatur	128°	138·7°	152·4°	157·3°	160·7°
% Amylalkohol	36·32	41·81	50·64	56·30	62·50
Temperatur	162·7°	164·3°	164·3°	162·2°	156·3°
% Amylalkohol	68·47	72·95	77·41		
Temperatur	146·6°	135·5°	119·7°		

Reihe 3: 13·8% Methylalkohol.

% Amylalkohol	3·42		3·70	4·08	4·52
Temperatur	± 13 und ± 39°		± 3 und 50°	61°	69·5°
% Amylalkohol	10·18	15·15	18·83	30·09*	37·81
Temperatur	105·6°	116·4°	121·3°	131·4°	1374°

[1]) Über nähere Einzelheiten siehe unter IV (Vierstoffsystem).

% Amylalkohol	45·98	53·01	61·12	67·24	72·77
Temperatur	141·7°	142·5°	138·3°	130·3°	118·2°
% Amylalkohol	80·65	84·20	88·71		
Temperatur	86·3°	65·7°	± 13·5°		

Reihe 4: 20·8% Methylalkohol.

% Amylalkohol	5·02	6·72	9·87	14·89	22·13
Temperatur	± 35°	52°	66·7°	78·8°	90·1°
% Amylalkohol	30·17	37·56	45·61	51·93	58·79
Temperatur	100·0°	108·4°	115·4°	118·3°	117·6°
% Amylalkohol	65·32	70·73	75·35	81·15	86·38
Temperatur	112·1°	102·9°	90·0°	65·6°	± 24°

Reihe 5: 27·8% Methylalkohol.

% Amylalkohol	7·29	11·99	15·40	23·30*	29·08*
Temperatur	16·3°	34·2°	41·3°	54·3°	63·5°
% Amylalkohol	39·07	47·42	55·21	62·87	70·77
Temperatur	78·8°	88·6°	93·0°	91·4°	80·9°
% Amylalkohol	74·63	80·31	83·5		
Temperatur	71·4°	47·5°	27·5°		

Reihe 6: 33·0% Methylalkohol.

% Amylalkohol	11·03	15·22	21·07	24·78*	29·85*
Temperatur	3·6°	13·7°	23·9°	29·45°	37·9°
% Amylalkohol	40·49	44·21	50·17	56·82	64·69
Temperatur	56·0°	61·3°	68·2°	71·9°	70·0°
% Amylalkohol	70·99	78·35			
Temperatur	61·8°	38·4°			

Reihe 7: 39·7% Methylalkohol.

% Amylalkohol	33·38	39·26	45·74	51·48	58·70
Temperatur	10·25°	21·0°	31·0°	37·8°	42·7°
% Amylalkohol	68·33	74·08	79·13		
Temperatur	38·5°	27·0°	9·7°		

Reihe 8: 47·0% Methylalkohol.

% Amylalkohol	52·87	58·69	61·85	67·08	69·53
Temperatur	4·4°	8·6°	9·4°	7·4°	5·6°

Die mit einem * bezeichneten Komplexe bilden auch hier wieder Mischungen, die etwas oberhalb ihrer Sättigungstemperatur stark opalisieren, und deren Zusammensetzung daher in der Nähe einer kritischen Lösung liegt.

Die Zusammensetzungen, die man aus diesen Daten für die Binodallinien bei 28 und 0° berechnen kann, sind in der untenstehenden Tabelle angegeben. Die auf die Binodallinie für 0° bezüglichen Zahlen sind zum grössten Teil mittels graphischer Extrapolation erhalten.

Tabelle 6.

Binodallinie für 0°.

% *Am*	3·95	3·9	3·8	4·0	5·5	10·0	29·0	50·0	74·0
% *Me*	0	6·6	13·2	20·0	26·3	29·7	28·1	23·5	12·2
% *W*	96·05	89·5	82·0	76·0	68·2	60·3	42·9	26·5	13·8
% *Am*	80·0	85·0	89·0	91·1					
% *Me*	7·9	4·2	1·5	0					
% *W*	12·1	10·8	9·5	8·9					

Binodallinie für 28°.

% *Am*	2·3	2·7	3·3	4·4	10·0	23·7	43·8	73·5
% *Me*	0	6·7	13·3	19·8	25·1	25·2	22·3	10·5
% *W*	97·7	90·6	83·4	75·8	64·9	51·1	33·9	16·0
% *Am*	83·5	88·0	90·2					
% *Me*	4·6	1·7	0					
% *W*	11·9	10·3	9·8					

Die Bestimmung der Zusammensetzung der bei 28° konjungierten Flüssigkeitsschichten geschah ebenfalls genau wie beim Äthylalkohol.

Tabelle 7.

Zusammensetzung der konjugierten Flüssigkeitsphasen der Binodallinie für 28°.

Obere Schicht			Untere Schicht			Komplex		
% *Am*	% *Me*	% *W*	% *Am*	% *Me*	% *W*	% *Am*	% *Me*	% *W*
81·5	5·7	12·8	2·9	10·2	86·9	25·4	9·1	65·5
69·9	12·4	17·7	4·0	18·4	77·6	32·1	15·9	52·0
50·4	20·4	29·2	9·8	25·0	65·2	32·5	22·4	45·1

Zusammensetzung der kritischen Lösung:
28% *Am*, 25% *Me*, 47% *W*.

Vergleich einiger Binodallinien im System Amylalkohol—Methylalkohol—Wasser mit den entsprechenden Binodallinien im System Amylalkohol—Äthylalkohol—Wasser.

Bei der Betrachtung der Binodallinien für 0° in den beiden Systemen fällt es sofort auf, dass die Zufügung von absolutem Methylalkohol zur an Amylalkohol gesättigten wässerigen Lösung L_W (Fig. 8) keine Abscheidung einer zweiten amylalkoholreichen Flüssigkeitsschicht zur Folge hat, weil eine gerade Linie von L_W nach *Me* das heterogene Gebiet nicht schneidet, während dies bei Zufügung des Äthylalkohols wohl der Fall war (Fig. 3). Die anfängliche Abnahme des totalen Amylalkohols lässt jedoch vermuten, dass auch im System mit Methylalkohol, wenn man bei genügend tiefer Temperatur arbeiten könnte, die Methylalkoholzufügung eine ähnliche Entmischungserscheinung wie beim Äthylalkohol hervorrufen würde.

Vergleichen wir jetzt die Binodallinien in den beiden ternären Systemen in bezug auf ihre Lage bei 28°, so zeigt sich das folgende:

Fangen wir beim Punkte L_W (Fig. 9) an, so fallen die beiden Binodallinien, wenn man sie in demselben Dreieck konstruiert, erst ungefähr zusammen; nachher ist die Äthylalkohollinie kaum merklich die äussere, bis die beiden Linien sich wieder schneiden in einem Punkte, dessen Zusammensetzung einer Lösung mit ca. 4% Amylalkohol und 18% Alkohol entspricht. Jetzt wird die Methylalkoholkurve die äussere und bleibt es, bis die Zusammensetzung der Lösung ungefähr 23% Amylalkohol und 25·3% Alkohol beträgt. In diesem Punkte schneiden sich die beiden Linien von neuem, und nachher bleibt die Binodallinie des Äthylalkohols immer ausserhalb derjenigen des Methylalkohols, bis die Linien sich natürlich wieder im Punkte L_{Am} begegnen.

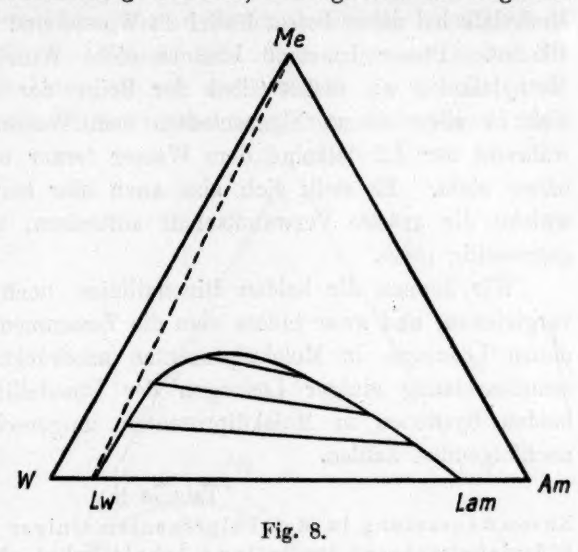


Fig. 8.

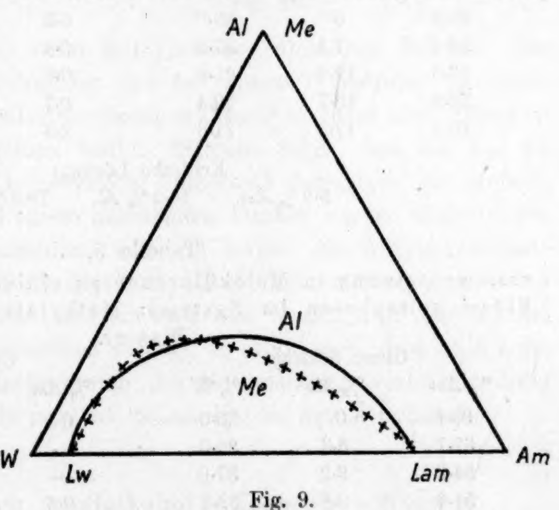


Fig. 9.

Weiterhin sehen wir aus den Daten, dass im Systeme mit Äthylalkohol der Verteilungskoeffizient für diesen Alkohol immer derart ist, dass von den beiden konjungierten Schichten der Alkoholgehalt der amylalkoholreichen Schicht der grössere ist, während beim

System mit Methylalkohol gerade die wässerige Schicht den grössten Gehalt an Methylalkohol besitzt. Im Vergleich zum Äthylalkohol ist der Methylalkohol daher besser löslich in Wasser und weniger gut in Amylalkohol. Dieser Umstand braucht nicht Wunder zu nehmen, weil Methylalkohol als erstes Glied der Reihe der einatomigen Alkohole sich in allen seinen Eigenschaften dem Wasser am meisten nähert, während der Äthylalkohol dem Wasser ferner und dem Amylalkohol näher steht. Es stellt sich also auch hier heraus, dass die Stoffe, welche die grösste Verwandtschaft aufweisen, sich auch am besten gegenseitig lösen.

Wir können die beiden Binodallinien noch in anderer Hinsicht vergleichen, und zwar indem man die Zusammensetzung der verschiedenen Lösungen in Molekülprozenten ausdrückt. Ich habe die Zusammensetzung einiger Lösungen der Binodallinie für 28° bei den beiden Systemen in Molekülprozenten umgerechnet und erhielt die nachfolgenden Zahlen.

Tabelle 8.

Zusammensetzung in Molekülprozenten einiger bei 28° konjugierter Flüssigkeitsphasen im Systeme Äthylalkohol—Amylalkohol—Wasser.

Obere Schicht			Untere Schicht		
% *Am*	% *Al*	% *W*	% *Am*	% *Al*	% *W*
65·0	0	35·0	0·5	0	99·5
54·8	7.4	37·8	0·6	2·1	97·4
46·0	12·4	41·6	0·6	3·7	95·7
28·9	18·7	52·4	0·7	7·2	92·1
10·9	17·3	71·8	2·9	11·6	85·5

Kritische Lösung:

5·9% *Am.* 14·2% *Al.* 79·9% *W.*

Tabelle 9.

Zusammensetzung in Molekülprozenten einiger bei 28° konjugierter Flüssigkeitsphasen im Systeme: Methylalkohol—Amylalkohol—Wasser.

Obere Schicht			Untere Schicht		
% *Am*	% *Me*	% *W*	% *Am*	% *Me*	% *W*
65·0	0	35·0	0·5	0	99·5
61·7	3·3	35·0	—	—	—
54·2	8·2	37·6	—	—	—
51·0	9·8	39·2	0·6	6·1	93·3
36·3	18·0	45·7	0·9	11·6	87·5
20·3	22·5	57·2	2·5	17·3	80·2

Kritische Lösung:

8·6% *Am.* 21·1% *Me.* 70·3% *W.*

Tragen wir diese verschiedenen Werte in ein Dreieck ein (Fig. 10) so ergibt es sich, dass die Binodallinie beim System Äthylalkohol-Amylalkohol—Wasser ungefähr gänzlich innerhalb derjenigen des Systems Methylalkohol—Amylalkohol—Wasser fällt. Nur liegen die Enden der Binodallinien, also die Äste, die von der Linie *W Am* ausgehen, anfänglich über eine gewisse Strecke nahe zusammen. Dass jedoch nicht bei jeder Temperatur die Binodallinie des Systems mit Äthylalkohol innerhalb derjenigen beim System mit Methylalkohol fällt, geht z. B. deutlich aus dem Umstand hervor, dass bei 0° die Zufügung von absolutem Alkohol zu einer gesättigten Amylalkohollösung eine Trennung in zwei flüssige Schichten hervorruft, während dies beim Methylalkohol nicht der Fall ist. Die Linie $L_W Al$ ($L_W Me$) schneidet also bei dieser Temperatur das heterogene Gebiet des Äthylalkoholsystems, während sie beim Methylalkoholsystem ausserhalb desselben bleibt. Hieraus folgt, dass bei L_W die Binodallinie des Äthylalkoholsystems ausserhalb derjenigen des Methylalkoholsystems liegt. In einem bestimmten Punkte werden diese beiden Linien sich wieder schneiden, während ferner die Äthylalkohollinie wohl wieder ganz innerhalb der Methylalkohollinie bleiben wird.

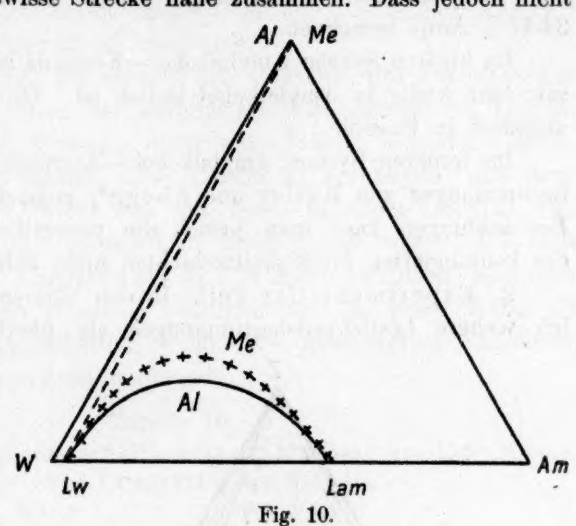


Fig. 10.

Was den Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Amylalkohol beim Äthyl-, bzw. Methylalkohol anlangt, so ergibt sich, dass auch beim Ausdrücken in Molekularprozenten der Methylalkohol verhältnismässig besser in der wässerigen Schicht löslich ist, als der Äthylalkohol.

III. Das System Amylalkohol—Kochsalz—Wasser.

1. Frühere Untersuchungen. Im binären Systeme Kochsalz—Wasser stehen uns in der Literatur verschiedene Daten zur Verfügung. Die genauesten Bestimmungen der Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser

sind wohl diejenigen von J. L. Andreae[1]) und von Raupenstrauch[2]). Beide geben die Kochsalzmenge an, die sich bei verschiedenen Temperaturen in 100 Teilen Wasser auflöst. Man kann daraus also die Kochsalzmenge in 100 Teilen gesättigter Lösung berechnen. Als mittlere Zusammensetzung der gesättigten Lösung bei der Temperatur von 28° habe ich aus den Bestimmungen beider Autoren einen Gehalt von 24·47 % *NaCl* berechnet.

Im binären System Amylalkohol—Kochsalz ist bekannt, dass Kochsalz sehr wenig in Amylalkohol löslich ist. Gooch[3]) nennt Kochsalz unlöslich in Fuselöl.

Im ternären System Amylalkohol—Kochsalz—Wasser sind einige Bestimmungen von Müller und Abegg[4]) gemacht worden. Aus ihren Beobachtungen kann man jedoch die prozentische Zusammensetzung der konjungierten Flüssigkeitsschichten nicht ableiten.

2. Experimenteller Teil. In den binären Systemen betrachtete ich weitere Löslichkeitsbestimmungen als überflüssig. Im ternären Systeme habe ich bei 28° die beiden Äste $L_W S$ und $L_{Am} T$ (Fig. 11) der Binodallinie bestimmt. Um diese beiden Äste festzustellen, habe ich verschiedene Komplexe der drei Komponenten hergestellt und die daraus entstandenen konjungierten Flüssigkeitsschichten analysiert. Zur Bestimmung des *NaCl*-Gehaltes wurde eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Schicht eingedampft, schwach geglüht und der Rückstand gewogen. Die weitere Bestimmung der Schichten der Linie $L_{Am} T$ (der obern Schichten) geschah wie nachfolgend beschrieben:

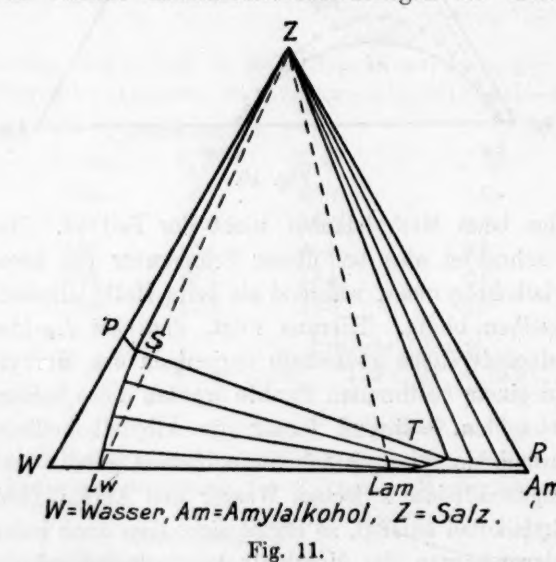


Fig. 11.

[1]) Journ. prakt. Chemie **137**, 467 (1884).
[2]) Monatshefte für Chemie **6**, 563 (1885).
[3]) Amer. Chem. Journ. **9**, 53 (1887).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 524 (1907).

Ein vorläufiger Versuch zeigte mir, dass sich bei Zufügung des Kochsalzes zu einer Mischung der beiden aus Amylalkohol und Wasser entstehenden Schichten nur äusserst wenig Kochsalz in der amylalkoholreichen Schicht auflöst, so wenig, dass es mir (unter Beachtung einer kleinen Korrektion) berechtigt erschien, die Zusammensetzung der amylalkoholreichen Schichten in Übereinstimmung mit Müller und Abegg[1]) aus den spezifischen Gewichten abzuleiten.

Dazu war es nötig, die spezifischen Gewichte des wasserhaltigen Amylalkohols als Funktion der aufgelösten Wassermenge zu kennen. Obgleich Müller und Abbegg dafür eine Tabelle aufgestellt haben, erschien es mir nicht ratsam, diese Tabelle zu verwenden, und zwar weil das spezifische Gewicht des von ihnen benutzten Amylalkohols demjenigen des von mir gebrauchten nicht gleich war[2]). Ich habe deshalb von einigen Amylalkohol- und Wassermischungen bekannter Stärke die spezifischen Gewichte bestimmt und in dieser Weise die folgende kleine Tabelle erhalten, welche die gewünschten Konstanten für meinen Zweck genügend wiedergab.

Tabelle 10.

Spezifisches Gewicht wasserhaltigen Amylalkohols bei 15·5°-Wasser derselben Temperatur als Einheit.

% Wasser	Spez. Gewicht
3·57	0·8210
4·91	0·8235
6·15	0·8256
7·55	0·8282
8·67	0·8302
9·31	0·8315

Indem ich in einer graphischen Darstellung als Abszisse den Wassergehalt und als Ordinate das spezifische Gewicht eintrug, bekam ich einige Punkte, die zusammen eine fast gerade Linie bildeten, mit deren Hilfe ich leicht für jedes zwischenliegende spez. Gewicht den zugehörigen Wassergehalt interpolieren konnte.

Die durch den Punkt T dargestellte Amylalkoholschicht enthielt nach einer Analyse 0·05 % Kochsalz. Der $NaCl$-Gehalt der Lösungen zwischen L_{Am} und T wächst daher von 0 bis 0·05 % und wurde weiter nicht bestimmt. Zur Beurteilung, ob ein derartiger Salzgehalt das spez. Gewicht eines wasserhaltigen Amylalkohols merklich beeinflusst, führte ich folgenden Versuch aus:

[1]) Loc. cit.

[2]) Sie geben das spezifische Gewicht an $D^{25}/_4 = 0{\cdot}80676$. Der von mir benutzte Amylalkohol hatte das spezifische Gewicht $D^{25}/_4 = 0{\cdot}80600$. ($D^{15\cdot5}/_{15\cdot5} = 8140$).

Ein wasserhaltiger Amylalkohol mit dem spez. Gewicht = 0·8225, was nach Tabelle 10 4·40 % Wasser entspricht, wurde bei 28° einige Zeit mit trocknem *NaCl* geschüttelt.

Diese *NaCl*-Zufügung hatte keine Bildung einer zweiten Flüssigkeitsschicht zur Folge. Jetzt wurde nach der Abkühlung auf 15·5° das spez. Gewicht von neuem bestimmt. Es betrug jetzt 0·82274, was einem Wassergehalt von 4·53 % entsprechen würde. Das spez. Gewicht der mit Wasser und Salz gesättigten Amylalkoholschicht (dargestellt vom Punkte T, Fig. 11) war nach der Abkühlung auf 15·5° = 0·8229. Würde man also den Wassergehalt dieser Lösung ohne irgend eine Korrektur aus dem spez. Gewicht nach der Tabelle 10 ableiten, so würde man höchstens 0·15 % Wasser zuviel finden. Den Wassergehalt dieser Lösung, der in dieser Weise bestimmt 4·64 % betragen würde, habe ich deshalb zu 4·5 % angenommen. Für die übrigen Punkte der Linie $L_{Am}T$ habe ich ebenfalls eine Korrektur angebracht, die natürlich kleiner genommen wurde, je nachdem sich die Zusammensetzung der Lösung dem Punkte L_{Am} näherte.

Hierzu muss ich noch bemerken, dass bei der Abkühlung der Schichten von 28 auf 15·5° immer Abscheidung einer sehr kleinen untern Schicht stattfand. Bei der Lösung T war diese jedoch so gering, dass ich sie wohl vernachlässigen konnte. Bei den andern Lösungen der Linie $L_{Am}T$ habe ich den Einfluss derselben eliminiert, indem ich zu einer abgewogenen Quantität der obern Schicht eine kleine abgewogene Menge Amylalkohol zufügte, so dass nach der Abkühlung auf 15·5° die Flüssigkeit homogen blieb. Daraufhin wurde bei dieser Temperatur das spez. Gewicht bestimmt und aus dem daraus abgeleiteten Wassergehalt derjenige der ursprünglichen obern Schicht berechnet.

Um die Zusammensetzung der untern Schichten zu finden, habe ich ausser der Menge Kochsalz den Amylalkoholgehalt dieser Schichten bestimmt. Letztern habe ich jedoch nicht direkt durch Analyse festgestellt, sondern in der nachfolgenden Weise: Nachdem der Kochsalzgehalt der wasserreichen Schicht bekannt war, stellte ich eine Kochsalzlösung von ungefähr derselben Stärke her und fügte zu einer in einer Schüttelflasche enthaltenen abgewogenen Menge (ca. 100 g) derselben aus einer gewogenen Tropfflasche mit Stöpsel so viel Amylalkohol zu, als darin gelöst werden konnte. Die kleine Tropfflasche wurde dann wiederum gewogen, worauf der Amylalkoholgehalt der erhaltenen gesättigten Lösung berechnet werden konnte. Der Umstand, dass die Flüssigkeit, solange sie noch nicht an Amylalkohol gesättigt ist, schäumt, erleichtert diese Arbeitsweise ganz besonders. Die erhaltene gesättigte

Lösung liefert jetzt einen Punkt der Linie $L_W S$. Dieser Punkt wird nun meistens nicht genau mit dem die unbekannte untere Schicht darstellenden Punkte zusammenfallen. War nämlich der Gehalt der Kochsalzlösung, von der man ausgegangen war, demjenigen der untern Schicht mit noch unbekanntem Amylalkoholgehalt vollkommen gleich, so hat die Zufügung des Amylalkohols zu der Salzlösung den *NaCl*-Gehalt der letztern verkleinert. Die derart erhaltene, an Amylalkohol gesättigte Lösung war daher mit der unbekannten untern Schicht nicht identisch. Die Unterschiede waren jedoch immer so gering, dass ich den Amylalkoholgehalt der beiden Lösungen gleichstellen konnte.

Schliesslich sei auch hier erwähnt, dass ich, ausgehend von abgewogenen Quantitäten Amylalkohol, Wasser und Kochsalz, wiederum eine Kontrolle der Genauigkeit der Analysen hatte, weil der darstellende Punkt des Komplexes selbstverständlich auf der Konjugationslinie der daraus entstandenen Schichten liegen muss.

Tabelle 11.

Zusammensetzung der konjugierten Flüssigkeitsschichten bei 28°.

Obere Schicht			Untere Schicht			Komplex		
% *Am*	% *W*	% *S*	% *Am*	% *W*	% *S*	% *Am*	% *W*	% *S*
95·45	4·5	0·05	0·22	73·42	26·36	zwei flüssige Schichten neben festem *NaCl*		
94·1	5·9	↓	0·4	80·4	19·0	41·8	47·6	10·6
92·9	7·1	↓	0·8	86·5	12·7	39·1	53·5	7·4
91·6	8·4	↓	1·5	92·3	6·2	38·2	58·2	3·6
90·2	9·8	0	2·3	97·7	0	—	—	—

Jetzt sind noch die Stücke *PS* und *TR* der Löslichkeitslinie des Kochsalzes unbestimmt. Betrachten wir jedoch die graphische Darstellung (Fig. 11), die wir mittels aller frühern Daten konstruieren können, so zeigt es sich, dass *P* und *S* so nahe beieinander liegen, dass die Bestimmung anderer Punkte dieser Linie gänzlich überflüssig ist. Ferner liegen *T* und *R* fast auf der Seite *WAm* des Dreiecks. Die ganze Linie *TR* wird als annähernd hiermit zusammenfallen; ich habe deshalb auch von dieser Linie keine weitern Punkte bestimmt.

IV. Das System der vier Komponenten Amylalkohol—Äthylalkohol—Wasser—Kochsalz.

Die Gleichgewichte in diesem Systeme kann man in einem regelmässigen Tetraeder wiedergeben. Um gleichzeitig die Daten quantitativ in einer Ebene darstellen zu können, muss man eine Projektion an-

wenden. Von den von Schreinemakers[1]) empfohlenen Methoden habe ich die sogenannte schiefe Projektion angewandt, bei der das Ganze auf zwei Tetraederflächen projiziert wird, und zwar derart, dass für eine Projektionsfläche die projizierenden Linien einer Kante der andern als Projektionsebene dienenden Fläche parallel verlaufen. Die beiden Kanten, die für die beiden Projektionsebenen die Projektionsrichtungen angeben, müssen sich schneiden.

1. Frühere Untersuchungen. Die vier Tetraederflächen geben die Gleichgewichte der verschiedenen ternären Mischungen wieder. Die Gleichgewichte der ternären Systeme *Am, Al, W* und *Am, Z, W* sind unter I. und III. besprochen. Über das ternäre System Alkohol—Kochsalz—Wasser finden wir in der Literatur einige Angaben erwähnt. So machen Kopp[2]), Schiff[3]), Bathrick[4]) und Taylor[5]) einigermassen vollständige Angaben. Aus den mitgeteilten Werten, die sich auf die in 100 Gewichtsteilen wässerigen Alkohols bestimmter Konzentration löslichen Mengen Kochsalz beziehen, ist die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen in Gewichtsprozenten zu berechnen. Aus den verschiedenen Bestimmungen sind die wahrscheinlichsten Werte für Temperaturen zwischen 15 und 40° zu interpolieren. So wird z. B. die Sättigungslinie für 28° (Fig. 12) durch die folgenden Zahlenwerte wiedergegeben werden müssen:

Tabelle 12.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten einiger gesättigter Lösungen im Systeme Alkohol—Wasser—Kochsalz bei 28°.

% *NaCl*	% Alkohol	% Wasser
26·47	0	73·53
24·6	3·8	71·6
22·6	7·7	69·7
19·3	16·1	64·6
15·8	25·3	58·9
12·5	35·0	52·5
9·3	45·35	45·35
6·3	56·2	37·5
3·7	67·4	28·9
1·5	78·8	19·7
0·4	89·6	10·0

Über das Dreistoffsystem Amylalkohol—Alkohol—Kochsalz sind keine Beobachtungen bekannt; weil aber die Löslichkeit des Kochsalzes

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 659 (1907); **65**, 553 (1909).
[2]) Ann. Chem. Pharm. **40**, 206 (1841).
[3]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 365 (1861).
[4]) Journ. Phys. Chem. **1**, 159 (1896).
[5]) Journ. Phys. Chem. **1**, 723 (1897).

in Alkohol und in Amylalkohol nur äusserst gering ist, so wird sie in jeder Mischung dieser beiden Alkohole auch sehr gering sein. Die Löslichkeitslinie wird daher annähernd mit der Seite *AmAl* des Dreiecks *AmAlZ* zusammenfallen.

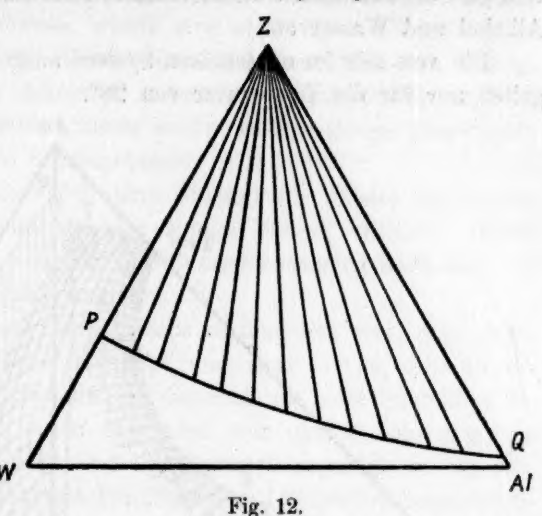


Fig. 12.

Über das quaternäre System Amylalkohol— —Alkohol—Wasser— —Kochsalz ist nur bekannt, dass das Kochsalz eine aussalzende Wirkung ausübt, d. h. dass die Zufügung des Kochsalzes zu einer homogenen gesättigten Lösung der drei flüssigen Komponenten eine Trennung in zwei flüssige Schichten hervorruft [Duclaux[1]), Pfeiffer[2]), Ulex[3])].

2. Experimenteller Teil. In den binären und ternären Systemen habe ich keine weitern Bestimmungen ausgeführt.

Von den Gleichgewichten, die im quaternären Systeme auftreten können, gibt die Fig. 13 eine schematische perspektivische Zeichnung. Die vier Tetraederflächen (dessen Eckpunkte *Am*, *Al*, *W* und *Z*, resp. die Komponenten Amylalkohol, Alkohol, Wasser und Salz angeben) stellen die bereits besprochenen Gleichgewichte der ternären Systeme dar.

Die Linie SK_ZT, die ich die quaternäre Binodallinie nennen werde, stellt alle Lösungen dar, welche mit Salz gesättigt und gleichzeitig mit einer zweiten Flüssigkeitsschicht im Gleichgewichte sind. Der Punkt K_Z stellt die an Salz gesättigte kritische Lösung dar.

Die Fläche $L_WKL_{Am}TK_ZSL_W$ enthält alle quaternären Flüssigkeitsmischungen, die mit einer zweiten auch in derselben Fläche liegenden Schicht im Gleichgewichte sein können, die aber nicht an Kochsalz gesättigt sind. Diese Fläche ist also die Binodalfläche, während die Linie KK_Z in dieser Fläche als kritische Linie alle kritischen Punkte vereinigt.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **7**, 264 (1876).

[2]) Zeitschr f. physik. Chemie **9**, 444 (1892).

[3]) Arch. Pharm. [3] **2**, 298 (1873).

Die Fläche $PQRTK_zSP$ ist die Sättigungsfläche des Kochsalzes und gibt die Löslichkeit des Kochsalzes in Mischungen von Amylalkohol, Alkohol und Wasser an.

Die von mir im quaternären System ausgeführten Untersuchungen gelten nur für die Temperatur von 28°.

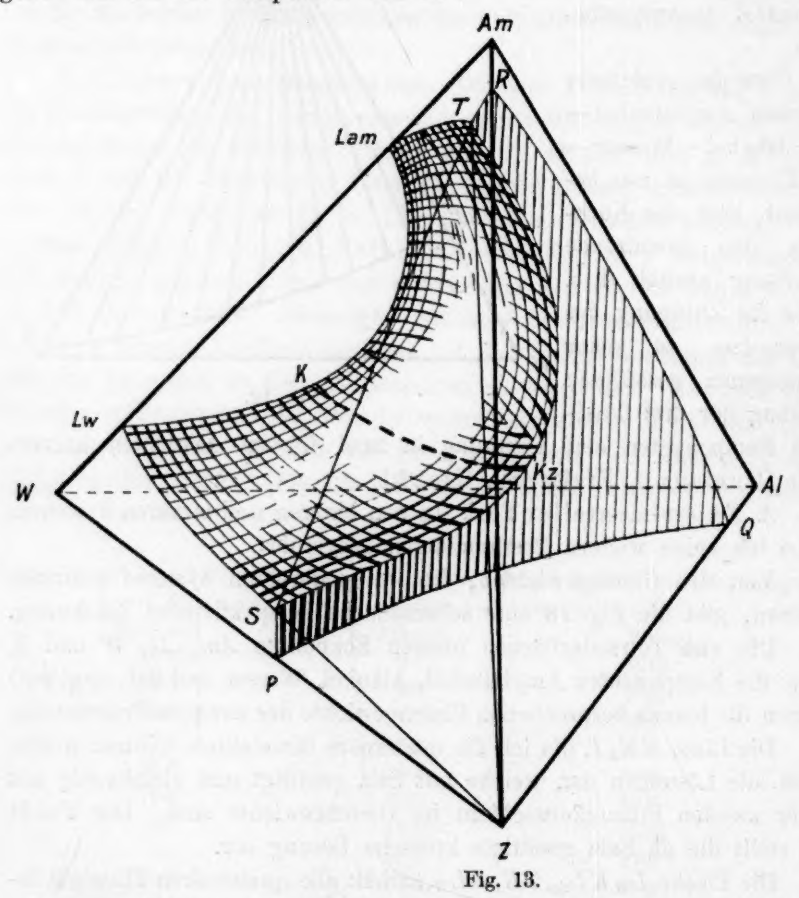


Fig. 13.

Zur Bestimmung der beiden Äste SK_z und TK_z (Fig. 13) der quaternären Binodallinie habe ich verschiedene Komplexe der vier Komponenten hergestellt, welche die drei möglichen Phasen nebeneinander enthielten, und darauf die beiden flüssigen Phasen analysiert. Zur Feststellung der Zusammensetzung einer Mischung aus vier Komponenten muss man mindestens drei der Komponenten bestimmen. Ich wählte dazu die Komponenten Kochsalz, Amylalkohol und Alkohol. Die Menge Kochsalz wurde immer bestimmt durch Eindampfen einer abgewogenen

Menge der Flüssigkeit und Wägen des Rückstandes nach kurzem, schwachem Glühen. Um den Alkohol und den Amylalkohol nebeneinander bestimmen zu können, wurde eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Schicht mit Wasser in einen Destillierkolben hineingespült und daraus die Alkohole zusammen quantitativ abdestilliert. Zur Erleichterung des Siedens waren in den Kolben einige ausgeglühte Stückchen einer Tonpfeife hineingebracht.

In der Vorlage erhielt ich eine Flüssigkeit, welche die beiden Alkohole und daneben eine gewisse Menge Wasser enthielt. Dieses Destillat wurde gewogen und jetzt die Zusammensetzung nach dem auf S. 229 beschriebenen Prinzip bestimmt.

Hierzu wurde zu dem Destillat, falls es homogen war, eine abgewogene Quantität Amylalkohol zugefügt, und zwar so viel, dass die erhaltene Flüssigkeit beim Umschütteln dauernd aus zwei Schichten bestand. Das Destillat der obern Schichten war immer heterogen, zu diesem brauchte daher nicht erst Amylalkohol zugefügt zu werden. Jetzt wurde aus einer gewogenen Tropfflasche mit Stöpsel so lange hochprozentiger Alkohol bekannter Stärke zugefügt, bis die ganze Flüssigkeit gerade bei 15·5° homogen war. Darauf wurden die Tropfflasche und auch der Rezipient mit der homogenen Flüssigkeit von neuem gewogen. Die Gewichtszunahme der Vorlage muss jetzt der Gewichtsabnahme des Tropffläschchens gleich sein. Infolge von Verdunstung der Flüssigkeiten während der Zufügung des Alkohols war dies jedoch nie zu erreichen, es stellte sich aber heraus, dass ich die zuverlässigsten Zahlen erhielt, indem ich als zugefügte Alkoholmenge das Mittel der Gewichtsabnahme des Tropffläschchens und der Gewichtszunahme des Rezipienten annahm. Von der homogenen Flüssigkeit wurde das spezifische Gewicht bestimmt, daraus die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit ermittelt, und daraufhin konnte die Zusammensetzung der ursprünglichen Flüssigkeit berechnet werden.

Zum bessern Verständnis gebe ich ein Zahlenbeispiel:

Von einer zu analysierenden obern Schicht wurden abgewogen 22·28 g. Nach Verdünnung mit Wasser und Destillation wurde ein heterogenes Destillat von 55·78 g erhalten.

Hierzu wurde Alkohol der Stärke 91·34 % zugefügt, bis die Flüssigkeit bei 15·5° gerade homogen war.

Gewichtsabnahme der Tropfflasche	12·779 g
Gewichtszunahme der Vorlage	12·621 „
Im Mittel	12·70 „

Das spez. Gewicht der erhaltenen Mischung betrug 0·9199. Nach

der graphischen Darstellung (Fig. 7), abgeleitet aus der Tabelle 3, ist der Wassergehalt der Lösung dieses spez. Gewichtes auf der Binodallinie für 15·5° = 53·5 %.

Der hierzu gehörige Amylalkohol- und Alkoholgehalt beträgt nach Tabelle 2 19·5 % Amylalkohol und 27·0 % Alkohol.

Hieraus berechnete ich den Amylalkoholgehalt der betreffenden obern Schicht in der nachfolgenden Art:

$$\text{Gewicht Destillat} + \text{Alkohol} = 55{\cdot}78 + 12{\cdot}70 = 68{\cdot}48\,\text{g}.$$

$$\text{Dieses enthält } 19{\cdot}5\,\% = \frac{68{\cdot}48\,.\,19{\cdot}5}{100}\,\text{g Amylalkohol.}$$

Diese Menge Amylalkohol stammte aus 22·28 g der obern Schicht. Der Amylalkoholgehalt derselben war daher:

$$= \frac{68{\cdot}48\,.\,19{\cdot}5}{22{\cdot}28} = 59{\cdot}9\,\%.$$

Der Alkoholgehalt wurde wie nachstehend berechnet: Die totale Menge Alkohol in der schliesslich erhaltenen homogenen Flüssigkeit beträgt:

$$\frac{68{\cdot}48\,.\,27{\cdot}0}{100} = 18{\cdot}49\,\text{g}.$$

$$\text{Davon sind aus der Tropfflasche zugefügt } \frac{12{\cdot}70\,.\,91{\cdot}34}{100} = 11{\cdot}60\,\text{g}.$$

Es bleiben also 18·49 — 11·60 = 6·89 g Alkohol übrig, die ursprünglich in 22·28 g der obern Schicht enthalten waren. Diese Schicht hatte deshalb einen Alkoholgehalt von:

$$\frac{6{\cdot}89\,.\,100}{22{\cdot}28} = 30{\cdot}9\,\%.$$

Weil ich die spezifischen Gewichte auf der Binodallinie für 15·5 % nur bis zur dritten Dezimale genau bestimmt habe, sind die erhaltenen Resultate im allgemeinen nur bis auf 0·5 bis 1 % genau. Ich habe in den Tabellen die Zahlen jedoch bis in Zehntelprozente angegeben, wie ich sie durch die Berechnung fand.

Für die Genauigkeit der so erhaltenen Zahlen ist es erforderlich, dass die Temperatur, bei der die Flüssigkeit homogen wird, genau 15·5 % beträgt. Um dies zu erreichen, stellte ich den Rezipienten, als der Sättigungspunkt fast erreicht war, während längerer Zeit in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 15·5° gehalten wurde, und fügte tropfenweise den Alkohol zu, bis die Flüssigkeit gerade ganz klar geworden war. Solange die Flüssigkeit noch heterogen ist, ist sie beim Umschütteln milchig getrübt, und weil man dann schwer sehen kann, ob

noch viel oder wenig Alkohol nötig ist, um ein Homogenwerden zu erreichen, ist anderseits die starke Abhängigkeit der Lage der Binodallinie von der Temperatur hier vorteilhaft. Ich stellte nämlich die Vorlage, nachdem sie mit dem heterogenen Destillat gewogen worden war, auf kurze Zeit in den Thermostaten von 28°. Dann fügte ich aus der Tropfflasche jedesmal grössere Quantitäten Alkohol zu, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln homogen war. Weil sich nun das heterogene Gebiet bei Erniedrigung der Temperatur stark ausdehnt, wurde die so erhaltene Flüssigkeit bei der Abkühlung auf 15·5° immer wieder heterogen, und es wurde jetzt der Alkohol bei dieser Temperatur tropfenweise weiter zugefügt, wie oben beschrieben.

Weiterhin noch folgendes: Einige untere Schichten habe ich nicht in dieser Weise analysiert; es zeigte sich nämlich, dass die untern Schichten, die nur noch wenig Alkohol enthielten, immer sehr wenig Amylalkohol gelöst hatten. Ich bestimmte das spezifische Gewicht des homogenen Destillates einer solchen Schicht, suchte in einer gewöhnlichen Alkoholtabelle den entsprechenden Alkoholgehalt desselben auf, rechnete diesen auf die zu untersuchende Schicht um und betrachtete die gefundene Zahl als die Summe des Amylalkohol- und Alkoholgehaltes. Dann bestimmte ich den Amylalkoholgehalt für sich, indem ich einen mit Salz gesättigten Alkohol derselben Stärke herstellte und dazu aus einer Tropfflasche Amylalkohol bis zur Sättigung zufügte, wie auf S. 238 beschrieben. In dieser Weise bekommt man wiederum nicht immer genau dieselbe Lösung wie diejenige der untern Schicht, die Unterschiede in der Löslichkeit des Amylalkohols sind jedoch so gering, dass man sie wohl wie oben vernachlässigen kann.

Haben wir bei diesen Bestimmungen in der Zusammensetzung des Komplexes wiederum eine Kontrolle für die Genauigkeit der Analysen?

Um diese Frage zu beantworten, das Folgende: Ein Komplex spaltet sich in die drei hier möglichen Phasen, wenn die Zusammensetzung dargestellt wird durch einen Punkt des Raumes, gebildet von der Fläche SK_2TS und allen von Z aus nach der Umgrenzung dieser Fläche zu ziehenden Linien. Die drei aus einem solchen Komplex entstehenden Phasen werden durch drei Punkte dargestellt, derart, dass die Ebene des von diesen drei Punkten gebildeten Dreiecks durch den Punkt C, der die Zusammensetzung des Komplexes angibt, hindurchgeht. Einer dieser drei Punkte ist immer der Punkt Z, weil die eine Phase stets nur aus reinem Kochsalz besteht. Die beiden andern Punkte sind diejenigen, welche die konjugierten Flüssigkeitsschichten angeben. Haben wir also die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten gefunden,

so bilden die darstellenden Punkte derselben mit dem Punkt Z eine Ebene, die auch den Punkt C als die Zusammensetzung des Komplexes enthalten muss. Zu- oder Abnahme des Kochsalzgehaltes eines bestimmten Komplexes ändert die Zusammensetzung desselben an einer durch Z gehenden Linie entlang. Diese Linie liegt also auch in der Ebene des darstellenden Dreiecks der drei Phasen. Hieraus geht hervor, dass eine Änderung der Kochsalzmenge die Zusammensetzung der flüssigen Phasen nicht beeinflussen kann, solange das Verhältnis der Komponenten *Al*, *Am* und *W* dasselbe, und die Zusammensetzung des Komplexes innerhalb des Raumes SK_2TSZ bleibt.

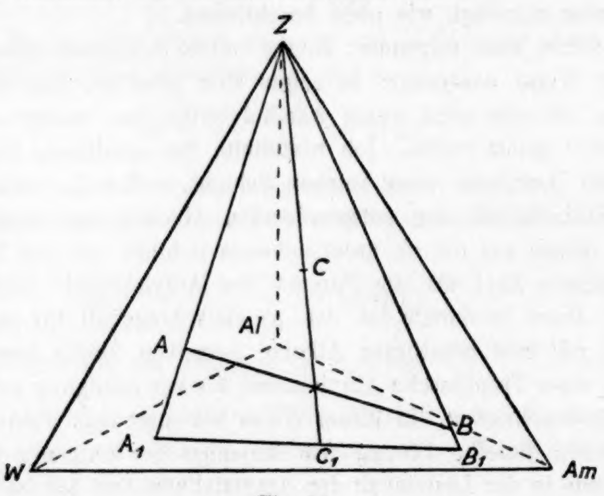


Fig. 14.

Der Kochsalzgehalt des Komplexes braucht daher auch nicht bekannt zu sein, und es bleibt nur von Interesse, das Verhältnis der Mengen Amylalkohol, Alkohol und Wasser zu kennen. Alle Komplexe, für welche das Verhältnis dasselbe ist, liegen auf einer Linie, aus einem Punkte der Tetraederfläche *Al Am W* nach dem Eckpunkte Z gezogen (Fig. 14). Dieser Punkt C_1 der Seitenfläche muss dann einen kochsalzfreien Komplex darstellen mit demselben Verhältnis der drei Flüssigkeiten wie im quaternären Komplex. Weil die Verbindungslinie $C_1 Z$ und die Konjugationslinie AB der beiden Flüssigkeitsphasen in derselben von den drei Phasen gebildeten Ebene liegen, so müssen diese beiden Linien sich schneiden. Wir können daher in der graphischen Darstellung diese beiden Linien ziehen und daraus beurteilen, ob die Schneidung wirklich stattfindet.

Eine andere Art, die meiner Meinung nach die Grösse des even-

tuellen Fehlers besser wiedergibt, ist die nachfolgende: Stellen wir durch A und B (Fig. 14) die beiden flüssigen Phasen dar, so können wir die Ebene ZAB vergrössern, bis sie die Seitenfläche $AmAlW$ schneidet. Nennen wir diese Schnittlinie A_1B_1 und den das Verhältnis der drei flüssigen Komponenten im Komplex angebenden Punkt in der Ebene $AlAmW$ C_1, so sehen wir aus der Figur, dass C_1 auf der Linie A_1B_1 liegen muss, weil ZC_1 in der Ebene ZAB, resp. ZA_1B_1 liegt. Die Punkte A_1 und B_1 geben das prozentische Verhältnis der drei Flüssigkeiten in den beiden flüssigen Schichten an. Dieses Verhältnis können wir also berechnen und daraus in einem Dreieck die Grösse der Fehler unmittelbar ablesen. Die Punkte A_1, B_1 und C_1 kann man als die Schatten der Punkte A, B und C auf der Fläche $Al\,Am\,W$ betrachten, wenn man Z als Lichtpunkt annimmt. Die von den verschiedenen Punkten A_1 und B_1 gebildete Kurve ist daher der Schatten der quaternären Binodallinie von Z aus. Der praktische Nutzen dieser Linie ist nun, dass man ohne weiteres in einem neuen Dreieck ablesen kann, bei welchen ternären Mischungen aus Amylalkohol, Alkohol und Wasser die Kochsalzzufügung die Bildung zweier Flüssigkeitsschichten veranlassen kann.

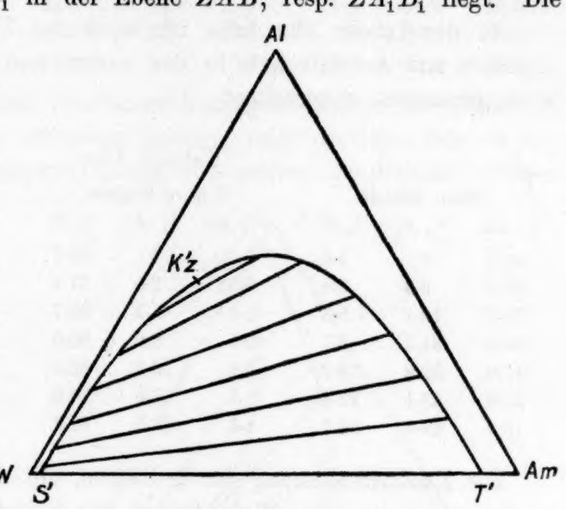


Fig. 15.

In der nachfolgenden Tabelle habe ich die Zusammensetzung der flüssigen Schichten angegeben, wobei die Wassermenge gefunden wird, indem man die Summe der andern Komponenten von 100 abzieht. Als Zusammensetzung des Komplexes habe ich das Verhältnis der drei Flüssigkeiten bezeichnet.

Tabelle 13.

Zusammensetzung der konjugierten flüssigen Schichten, die bei 28° mit Kochsalz gesättigt sind.

Obere Schicht			Untere Schicht			Komplex		
% *NaCl*	% *Am*	% *Al*	% *NaCl*	% *Am*	% *Al*	% *Am*	% *Al*	% *W*
0·05	95·45	0	26·35	0·22	0	—	—	—
0·10	86·6	9·5	25·30	0·25	1·9	37·9	5·4	56·7

Obere Schicht			Untere Schicht			Komplex		
% *NaCl*	% *Am*	% *Al*	% *NaCl*	% *Am*	% *Al*	% *Am*	% *Al*	% *W*
0·25	75·4	19·1	24·02	0·3	4·5	22·1	10·0	67·9
0·58	59·9	30·9	22·64	0·4	6·9	28·0	19·2	52·8
1·23	47·0	38·7	21·19	0·5	10·3	28·0	29·1	42·9
2·81	31·6	44·8	19·26	1·3	15·2	16·9	32·8	50·3
6·56	17·7	41·5	15·81	3·6	22·1	10·0	34·2	55·8

In der Tabelle 13a habe ich auch das Verhältnis des Wassers, Alkohols und Amylalkohols in der untern und obern Schicht in Gewichtsprozenten umgerechnet.

Tabelle 13a.

Obere Schicht			Untere Schicht			Komplex		
% *Am*	% *Al*	% *W*	% *Am*	% *Al*	% *W*	% *Am*	% *Al*	% *W*
95·5	0	4·5	0·30	0	99·7	—	—	—
86·7	9·5	3·8	0·33	2·5	97·1	37·9	5·4	56·7
75·6	19·1	5·3	0·4	5·9	93·7	22·1	10·0	67·9
60·2	31·1	8·7	0·5	8·9	90·6	28·0	29·1	52·8
47·6	39·2	13·2	0·6	13·1	86·3	28·0	29·1	42·9
32·5	46·1	21·4	1·6	18·8	79·6	16·9	32·8	50·3
18·9	44·4	36·7	4·3	26·3	69·4	10·0	34·2	55·8

Die Zusammensetzung der kritischen, mit Salz gesättigten Lösung können wir in derselben Weise finden, wie es in Abschnitt II beschrieben wurde. Sie ist ungefähr 10% Amylalkohol, 32·5% Alkohol, 11% Salz, 46·5% Wasser.

Fig. 16 ist eine schematische schiefe Projektion der bis hierher erhaltenen Resultate.

Ich habe mich ferner beschäftigt mit der Bestimmung einiger flüssiger Schichten, die bei 28° gegenseitig im Gleichgewicht, jedoch nicht an Kochsalz gesättigt sind. Diese Schichten bilden zusammen einige Punkte der Binodalfläche $L_W K L_{Am} T K_z S L_W$ (Fig. 13). Die Analysen führte ich in genau derselben Weise aus, wie bei der Bestimmung der Zusammensetzung der an Salz gesättigten Schichten. Alle dort gemachten Bemerkungen gelten also auch für diese Bestimmungen. Hierbei wird der Komplex mit den beiden daraus entstehenden Schichten durch drei auf einer geraden Linie liegende Punkte dargestellt. Die Projektionen dieser drei Punkte liegen daher auch auf einer geraden Linie. Wir können also jetzt in der graphischen Darstellung ohne weitere Konstruktion oder Berechnung die Genauigkeit der Analysen kontrollieren.

Tabelle 14.

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen bei 28°, ohne Sättigung an Kochsalz.

Obere Schicht			Untere Schicht			Komplex		
% *NaCl*	% *Am*	% *Al*	% *NaCl*	% *Am*	% *Al*	% *NaCl*	% *Am*	% *Al*
0·2	77·3	16·9	15·9	0·6	6·0	10·4	26·1	9·5
0·4	59·7	26·3	10·0	1·2	12.6	5·5	27·3	18·9
0·6	56·6	29·0	14·5	1·0	11·0	9·1	21·2	18·5
2·2	34·5	38·5	13·4	1·9	17·5	7·5	18.2	28·6
2·0	37·2	40·3	15·3	1·4	16·4	10·3	14·4	24·7

Bei der Konstruktion sämtlicher Konjugationslinien der Schichten die im Vierstoffsystem auftreten können, zeigt es sich, dass in der Projektion einige Konjugationslinien von andern geschnitten werden. Bei der Darstellung im Raume kann dies jedoch nicht der Fall sein, ist vielmehr nur eine Kreuzung der verschiedenen Linien möglich; auch könnten einige der Linien parallel verlaufen. Dass sich zwei Konjugationslinien nie schneiden können, stellt sich z. B. bei der Annahme des Entgegengesetzten heraus. Wäre nämlich irgendwo ein Schnittpunkt vorhanden, so würde dieser einen Komplex darstellen, der sich sowohl nach der einen wie nach der andern Konjugationslinie in zwei flüssige Phasen spalten könnte. Weil dieser Fall undenkbar ist, solange man

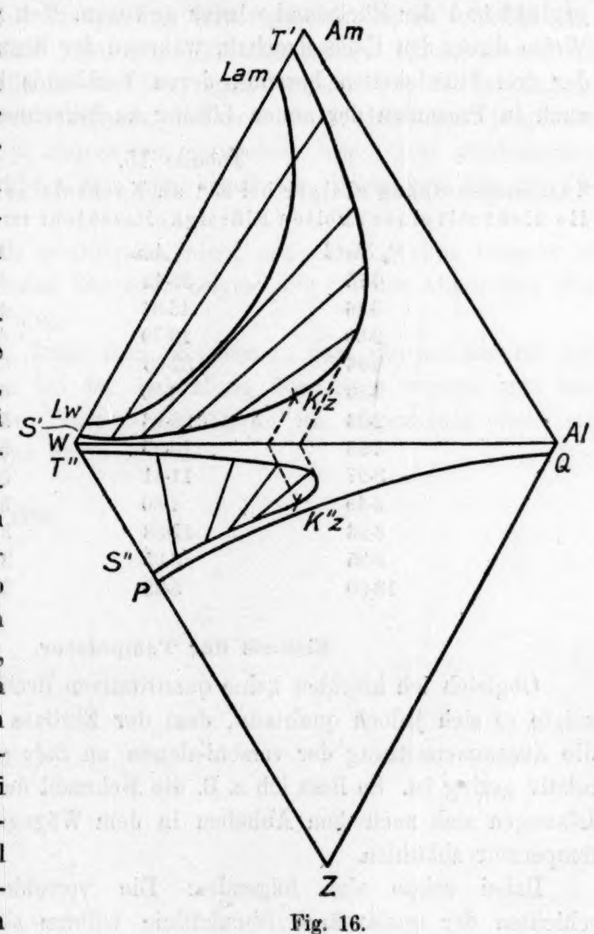


Fig. 16.

Temperatur und Druck konstant hält, folgt hieraus, dass wenn zwei verschiedene Konjugationslinien einen Punkt gemeinsam haben, die beiden Linien ganz zusammenfallen müssen.

Um schliesslich die Darstellung innerhalb des Tetraeders einigermassen vollständig zu erhalten, habe ich noch einige Punkte der Sättigungsfläche $PQRTK_ZSP$ bestimmt. Diese Fläche, die also die Löslichkeit des Kochsalzes in Mischungen aus Amylalkohol, Alkohol und Wasser ohne das Auftreten zweier flüssiger Schichten angibt, habe ich in der folgenden Weise bestimmt: Zu Mischungen abgewogener Quantitäten Amylalkohol, Alkohol und Wasser fügte ich einen Überschuss Kochsalz hinzu und schüttelte einen solchen Komplex einige Zeit bei 28°. Dann wurde ein Teil der klaren Lösung gewogen, abgedampft, schwach geglüht und der Rückstand wieder gewogen. Ich fand daher in dieser Weise direkt den Kochsalzgehalt, während der Rest aus einer Mischung der drei Flüssigkeiten bestand, deren Verhältnis bekannt und deshalb auch in Prozenten der neuen Lösung zu berechnen war.

Tabelle 15.

Zusammensetzung einiger bei 28° an Kochsalz gesättigter Lösungen, die nicht mit einer zweiten Flüssigkeitsschicht im Gleichgewicht sind.

% *NaCl*	% *Am*	% *Al*
0·15	38·42	55·18
0·36	48·84	41·16
0·69	19·79	66·42
0·96	32·03	52·41
2·39	8·80	65·12
2·13	23·08	53·86
3·98	10·35	56·48
3·97	11·41	55·77
6·49	4·60	51·31
8·26	13·58	38·54
9·95	8·65	36·54
13·00	5·29	29·35

Einfluss der Temperatur.

Obgleich ich hierüber keine quantitativen Bestimmungen ausführte, zeigte es sich jedoch qualitativ, dass der Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der verschiedenen an Salz gesättigten Lösungen relativ gering ist. So liess ich z. B. die Mehrzahl der zu untersuchenden Lösungen sich nach dem Abheben in dem Wägegläschen auf Zimmertemperatur abkühlen.

Dabei zeigte sich folgendes: Die verschiedenen Flüssigkeitsschichten der quaternären Binodallinie trübten sich fast sämtlich ein

wenig bei der Abkühlung infolge der Abscheidung einer kleinen zweiten Schicht. Nur die wenig Alkohol enthaltenden untern Schichten trübten sich nicht oder äusserst wenig. Das Volumen der abgeschiedenen Flüssigkeit war jedoch in den meisten Fällen so gering, dass sich die zweite Schicht nach dem vollständigen Absetzen oft der Beobachtung entzog. Nur bei den alkoholreichern untern Schichten, also bei den Schichten, deren Zusammensetzung sich derjenigen der kritischen Lösung zu nähern anfing, schied sich bei der Abkühlung eine deutlich wahrnehmbare Menge der obern Schicht ab. Ferner liessen alle Lösungen, aber besonders die alkoholreichern, sowohl in der obern wie in der untern Schicht, eine geringe Menge Kochsalz ausfallen. Die alkoholärmern obern zeigten keine oder nur eine äusserst geringe Salzabscheidung, weil die totale Menge des darin gelösten Salzes so klein war.

Die nicht an Salz gesättigten Lösungen, deren Zusammensetzung Punkte der Binodalfläche bildeten, spalteten sich bei der Abkühlung auch meistens in zwei Schichten, und zwar um so deutlicher, je grösser der Alkohol-, und je kleiner der Salzgehalt war. Die alkoholarmen untern Schichten trübten sich hier jedoch im allgemeinen bei der Abkühlung nicht.

Die an Kochsalz gesättigten, nicht mit einer zweiten Schicht im Gleichgewicht stehenden Lösungen zeigten alle bei der Abkühlung eine geringe Salzabscheidung.

Im allgemeinen kann man also sagen, dass die meisten bei 28° gesättigten Lösungen bei der Abkühlung übersättigt werden, und entsprechend wird eine Temperaturerhöhung im allgemeinen wohl ein Ungesättigtwerden zur Folge haben.

Delft, im März 1910.

Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. IV[1]).

Die Koinzidenz der Durchmesser der Atome und derjenigen von Ionen, welche dem Lösungsmittel fremd sind.

Von

Richard Lorenz.

(Eingegangen am 22. 3. 10.)

In seiner grundlegenden Arbeit: „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“[2]) hat A. Einstein eine Formel entwickelt, welche die Beweglichkeit eines Teilchens zu berechnen gestattet, das in einer Flüssigkeit suspendiert ist. Voraussetzung ist, dass das Teilchen gross ist gegen die Moleküle der Flüssigkeit, in der es suspendiert ist.

Die Formel von Einstein lautet:

$$U = \frac{K}{N.6.\pi.\eta.\varrho}.$$

Hierin ist U die (absolute) Beweglichkeit, K die auf das Teilchen wirkende Kraft, N die absolute Anzahl der Moleküle im Grammolekül η der Reibungskoeffizient des Mediums und ϱ der Radius des Teilchens. Ist das in der Flüssigkeit suspendierte Teilchen nicht in mathematischem Sinne gross gegen die Moleküle des Lösungsmittels, so gilt diese Formel theoretisch zwar nicht mehr streng, ihre weitgehende praktische Gültigkeit ist jedoch von The Svedberg u. a. erwiesen. Überdies verdanke ich Herrn A. Einstein die persönliche freundliche Mitteilung, dass die Formel immerhin zur Schätzung der Grössenordnung noch geeignet ist, wenn die Dimensionen der Moleküle und der Teilchen von gleicher Grösse werden. Die Formel gestattet mithin, die Radien der Ionen aus den bekannten elektrolytischen Ionenbeweglichkeiten zu berechnen. Es ist:

$$U = \frac{u}{F},$$

[1]) Als dritte Mitteilung ist die Arbeit: „Über die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Ionen auf die geschmolzenen Salze I“, Zeitschr. f. physik. Chemie **70** (Arrheniusjubelband II), 230 (1909) zu betrachten.

[2]) Ann. d. Physik (4) **17**, 549 (1905).

wo u die Ionenbeweglichkeit, wie sie gewöhnlich ausgedrückt wird, bezeichnet, F die Konstante des Faradayschen Gesetzes und U die absolute Geschwindigkeit in cm pro Sekunde in einem Felde von 1 Volt pro 1 cm Spannungsabfall. K muss in Dynen ausgedrückt werden. Der Reibungskoeffizient (η_{18}) bei 18° ist für Wasser (unendlich verdünnte Lösungen) nach Thorpe und Rodger (1894) interpoliert 0·01055 $= 1055 . 10^{-5}$ Dynen pro cm. Die Zahl N ist nach Planck $= 6{\cdot}16 . 10^{23}$, nach Rutherford $= 6{\cdot}2 . 10^{23}$, und nach Reinganum und Rappenecker[1]) $= 6{\cdot}20 . 10^{23}$, mithin gestaltet sich die Formel von Einstein wie folgt:

$$u_{18} = \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{10^8 . 9654 . 96540}{6{\cdot}2 . 10^{23} . 6 . 3{\cdot}14 . 1055 . 10^{-5}},$$

und man erhält die einfache Beziehung:

$$u_{18} = \frac{1}{\varrho} \cdot 7{\cdot}562 . 10^{-7}.$$

Es handelt sich ferner darum, die nach der Formel von Einstein und den Beweglichkeiten nach Kohlrausch berechneten Ionenradien mit den absoluten Molekülradien zu vergleichen. Es darf als ein glücklicher Umstand bezeichnet werden, dass Reinganum und Rappenecker erst kürzlich die molekularen Dimensionen neu und exakt festgestellt haben. Nach einer brieflichen Mitteilung, für welche ich auch an dieser Stelle Herrn Reinganum meinen Dank sage, folgt aus den Resultaten dieser Untersuchungen für den Molekulardurchmesser folgende Formel:

$$\sigma = 2\varrho = 0{\cdot}882 . 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{M}{S_S}} . cm.$$

In dieser Formel bedeutet σ den Molekulardurchmesser, M das Molekulargewicht und S_S die Dichte des Stoffes im flüssigen Zustande beim normalen Siedepunkt. Dieselbe ist für Gase durch die Messungen von Dewar u. a. bekannt. Für andere Substanzen lässt sich das Molekularvolumen $\frac{M}{S_S}$ mit genügender Genauigkeit aus der Regel von Kopp schätzen, und für elementare Substanzen ist das Atomvolumen einzusetzen. In der folgenden Tabelle sind die Durchmesser der elementaren Ionen berechnet nach der Formel von Einstein (aus den Ionenbeweglichkeiten nach Kohlrausch) mit den Durchmessern der Atome (aus den Atomvolumina)[2]) nach der Formel von Reinganum zusammengestellt.

---

[1]) K. Rappenecker, Dissertation. Freiburg i. B. 1909.

[2]) Nach der kürzlich erschienenen Zusammenstellung von E. Wedekind und J. Lewis. Stuttgart 1910.

	Atomvolumen	Beweglichkeit bei 18° Kohlrausch	σ Reinganum	ϱ Einstein
Cs	55·3	68·0	3·36 . 10^{-8}	2·22 . 10^{-8}
Rb	56·1	67·5	3·38 „	2·24 „
K	45·3	64·6	3·14 „	2·34 „
Na	23·6	43·5	2·53 „	3·48 „
Li	11·8	33·4	2·01 „	4·52 „
Ag	10·28	54·3	1·91 „	2·78 „
Tl	17·13	66·0	2·28 „	2·28 „
J	25·7	66·5	2·60 „	2·26 „
Br	23·4	67·0	2·52 „	2·24 „
Cl	18·6	65·5	2·33 „	2·30 „
		Mittel	2.61 . 10^{-8} cm	2·67 . 10^{-8} cm

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass die Ionendurchmesser im allgemeinen von der gleichen Grössenordnung, wie die Durchmesser der freien Atome sind. Es muss hieraus gefolgert werden, dass die Ionen nicht in dem Sinne hydratisiert sein können, dass eine erheblich grössere Menge von Hydratwasser in chemischer Bindung vorhanden ist, weil eine kompakte Kugel von zwölf Molekülen Hydratwasser den Ionendurchmesser schon etwa verdreifachen müsste. Lediglich das *Li*-Ion weist einen starken Hydratationsgrad auf. Die vorstehende Berechnung lässt jedoch die Möglichkeit offen, dass einige wenige Moleküle Wasser (etwa im Sinne der Wernerschen Theorie, vielleicht zwei, drei oder vier) sich in chemischer Verbindung befinden, insofern, als durch eine geringe Zahl von Wassermolekeln der Ionendurchmesser noch nicht wesentlich beeinflusst wird.

Die vorstehend aufgedeckte Übereinstimmung zwischen der Grössenordnung der Durchmesser der Atome und derjenigen der Ionen ist eine sehr bemerkenswerte Tatsache. Es muss jedoch ausdrücklich hervorgehoben werden, dass dieselbe nur bei solchen Ionen hervortritt, welche dem Lösungsmittel (Wasser) „fremd“ sind. Bei den Ionen des Wassers selbst, also bei dem $H^{\cdot}$ und dem OH'-Ion versagt die Koinzidenz der aus der Gastheorie und der Wärmebewegung berechneten Ionendurchmesser scheinbar vollständig. Man erhält für:

	Beweglichkeit bei 18°	2ϱ Einstein	σ Reinganum
OH'	174	0·87 . 10^{-8}	2·54 . 10^{-8} cm
$H^{\cdot}$	329·8	0·46 „	1·99 „ „

Es verhält sich also die tatsächliche Beweglichkeit des $H^{\cdot}$ und OH'-Ions so, als ob eine bedeutend kleinere Kugel, als sich aus der kinetischen Gastheorie für den Atomdurchmesser berechnet, vorhanden

wäre. Berechnet man umgekehrt die Beweglichkeit, welche dem $H^{\cdot}$ und OH'-Ion zukommen würde, wenn der Radius dieser Atomkugeln als gegeben angenommen wird, so ergeben sich folgende Zahlen:

	Beweglichkeit bei 18°	berechnete Beweglichkeit	Quotient	Differenz
OH'	174	59·5	3	114·5
$H^{\cdot}$	329·8	76·2	4	253·6

Wie ersichtlich, würde somit auch das $H^{\cdot}$- und OH'-Ion in seinen Beweglichkeiten nicht wesentlich von denen der andern Ionen abweichen, wenn die Bewegung in Wasser in analoger Weise erfolgen würde, wie die Bewegung der andern Ionen, welche dem Lösungsmittel „fremd“ sind. Man könnte diesen auffallenden Befund eventuell dadurch zu erklären versuchen, dass angenommen wird, dass dort, wo die Ionen die Zersetzungsprodukte der Moleküle des Lösungsmittels sind (Leitvermögen der reinen Substanzen), der chemische Austausch in den Mechanismus des Leitvermögens eingreift. Schon von Danneel wurde der Austausch der Ionen mit den neutralen Molekülen zur Erklärung einer Erhöhung des Leitvermögens herangezogen. Es muss jedoch bemerkt werden, dass ausser dieser Erklärung andere Möglichkeiten existieren, und dass eine Entscheidung dieser Frage nur von weiterem, experimentellem Material erhofft werden kann. Der Schluss, der jetzt gezogen werden kann, ist nur, dass die der Formel zugrunde liegende Auffassung über den Bewegungsmechanismus für die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' nicht zutrifft.

Zürich, Labor. f. physik. Chemie u. Elektrochemie am eidg. Polytechnikum,
Mitte März 1910.

Am 10. Mai 1910 verschied zu Rom im 84. Lebensjahre

STANISLAO CANNIZZARO

In das Chaos der organischen Chemie seiner Zeit hat er begriffliche Ordnung gebracht.

Über die elektrolytische Leitfähigkeit nichtwässeriger Lösungen bei tiefen Temperaturen.

Von

P. Walden.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 3. 10.)

In einer ausgedehnten Versuchsreihe habe ich[1]) die nichtwässerigen Lösungen vom Standpunkte der Arrheniusschen Theorie der elektrolytischen Dissociation studiert. Als allgemeines Resultat hatte sich hierbei ergeben, dass zwischen den wässerigen und nichtwässerigen Lösungen kein prinzipieller Unterschied besteht, indem die für wässerige Lösungen aus der Dissociationstheorie gezogenen Schlüsse in den hauptsächlichen Punkten auch für nichtwässerige Lösungen ihre Anwendung und Bestätigung erfahren. Anderseits ermöglichte gerade das Studium der nichtwässerigen Lösungen die Auffindung von Wechselbeziehungen zwischen der Natur der Solvention und den mannigfaltigen physikalischen Eigenschaften derselben.

In der vorstehenden Untersuchung sollte eine bisher nur vereinzelt studierte Seite der nichtwässerigen Lösungen, und zwar ihr Verhalten bei tiefen Temperaturen, experimentell geprüft werden, um zu ermitteln, ob unter diesen Verhältnissen die nichtwässerigen Lösungen ein analoges oder verschiedenes Wesen zeigen wie die wässerigen Lösungen. —

F. Kohlrausch[2]) hat 1901 bei der Verarbeitung der Messungen von Déguisne: „Über die Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens sehr verdünnter wässeriger Lösungen", auf die interessante Tatsache hingewiesen, dass in der Gleichung $\varkappa_t = \varkappa_{18}[1 + \alpha(t-18) + \beta(t-18)^2]$ für alle Elektrolyte die beiden Temperaturkoeffizienten in der Wechselbeziehung stehen:

$$\beta = 0{\cdot}0163\,(\alpha - 0{\cdot}0174).$$

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 209 (1900); **29**, 371 (1902); Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 513 (1902); **43**, 385 (1903); **46**, 103 (1903); **54**, 129 (1905); **55**, 207, 281, 321, 683 (1906); **58**, 479 (1907); **59**, 192, 385 (1907); **60**, 87; **61**, 633 (1908).

[2]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin **42**, 1028 (1901); Proc. R. Soc. **71**, 338 (1903).

Die beiden Konstanten 0·0163 und 0·0174 sind nun nicht sehr verschieden, und in genäherter Übereinstimmung kann man setzen: $\beta = 0{\cdot}0177\,(\alpha - 0{\cdot}0177)$. Alsdann würden die Temperaturkurven aller Leitvermögen verdünnter wässeriger Lösungen bei — 39° auf der Abszissenachse konvergieren, alle Leitvermögen würden bei — 39° Null werden. Die Ursache dieser kritischen Temperatur sieht Kohlrausch in dem Lösungsmittel Wasser, dessen innere Beweglichkeit bei — 39° aufhöre; tatsächlich schliesst sich auch der Temperaturkoeffizient der innern Reibung des Wassers dem mittlern Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der verschiedenen Salzlösungen an. Die experimentelle Prüfung dieser Schlussfolgerungen hat zuerst J. Kunz[1]) angestellt: wässerige Lösungen der Schwefelsäure, bzw. des Chlorcalciums und Natriumhydroxyds, die bis auf — 74·34°, bzw. — 30·36°, bzw. — 30·19° abgekühlt wurden, ergaben, dass die Kurven nicht bei — 39°, sondern erst beim absoluten Nullpunkt den Nullwert der Leitfähigkeit erreichen. Weitere Messungen stellte W. Hechler[2]) an Salzen, bei Temperaturen bis auf — 40° herunter, an, wobei ebenfalls keine Bestätigung der Kohlrauschschen Theorie sich ergab: die Kurve „Fluidität-Temperatur" ist durch keine einfache Gleichung darstellbar, daher keiner Extrapolation fähig, und die Kurven für Leitfähigkeit und Fluidität konvergieren schneller nach der Null bei konzentriertern als bei verdünnten Lösungen. Während nach Hechler der Konvergenzpunkt bis zu — 90° herabfallen kann, ermittelte Hosking[3]) für Chlorlithiumlösungen diese Temperatur bis zu — 48·1°.

Im Jahre 1901 veröffentlichten wir[4]) Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd für Temperaturen, die von — 75 bis + 175° (Gefrierpunkt bis krit. Temp.) sich erstreckten. Die Leitvermögentemperaturkurve, z. B. für das Salz Trimethylsulfinjodid, ergab eine parabolische Gestalt, die experimentellen Daten für das Temperaturgebiet von — 74 bis + 10° lassen sich durch die parabolische Gleichung zweiten Grades $y = A + Bx + Cx^2$ gut darstellen; bei der Annäherung an die kritische Temperatur ist jedoch eine Abweichung von der Parabelgestalt zu konstatieren: ein Inflexionspunkt tritt auf (vgl. Fig. 1).

---

[1]) Dissert. Zürich 1902; Compt. rend. **135**, 788 (1902); Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 591 (1903).

[2]) Ann. d. Phys. (4) **15**, 157 (1904).

[3]) Phil. Mag. (6) **7**, 469 (1904).

[4]) Walden und Centnerszwer, Bull. Acad. St. Petersb. (5) **15**, 17—119 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 513 (1902).

Bousfield und Lowry[1]) haben nun in einer interessanten Untersuchung, an der Hand der bekannten Leitfähigkeitsmessungen, ganz allgemein eine Kurve abgeleitet, die der obigen ähnelt: rechts und links vom Maximum verläuft sie konkav gegen die Temperatur-(Abszissen)-Achse und schneidet diese bei tiefen Temperaturen nicht in einem messbaren Winkel, sondern nähert sich ihr asymptotisch, weist also einen Wendepunkt auf, das gleiche tritt wahrscheinlich auch bei hohen Temperaturen (in der Nähe des kritischen Punktes) ein. Als Ursache für diese Erscheinungen sehen Bousfield und Lowry die Änderung der Fluidität des Lösungsmittels mit der Temperatur an; indem sie also

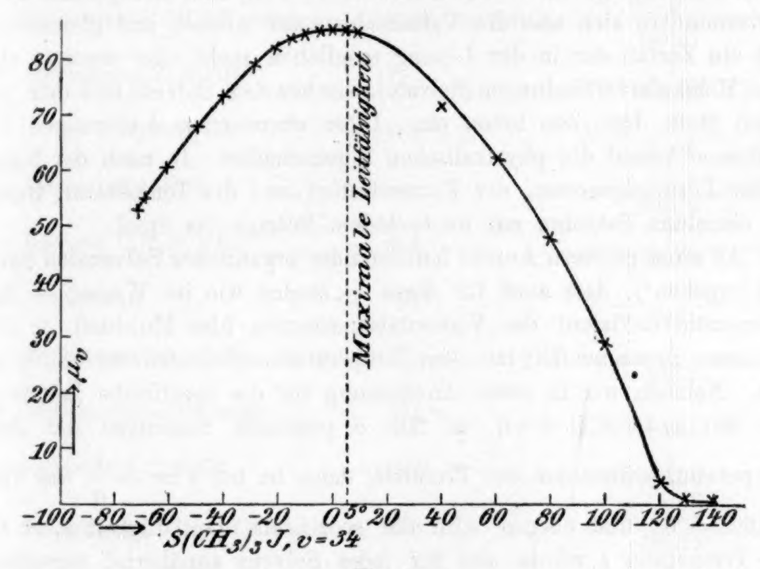


Fig. 1.

hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung mit Kohlrausch übereinstimmen, verneinen sie die Möglichkeit jener Darstellung der Temperaturleitfähigkeitskurven durch lineare oder parabolische Formeln.

Diese Erscheinungen des Verlaufes der Leitfähigkeit sind durch mehrere gleichzeitig stattfindende, mit der Änderung der Temperatur verknüpfte physikalische Änderungen der Lösung bedingt[2]). Einer Zunahme der Temperatur gehen parallel: 1. eine Zunahme der Fluidität des Solvens, und im Zusammenhange 2. eine Zunahme der Leitfähig-

[1]) Proc. Roy. Soc. **71**, 42 (1902); Phil. Transact. of R. Soc. **204**, 253 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 280 (1905).

[2]) Vgl. Walden und Centnerszwer loc. cit.

keit, bzw. eine Steigerung der Ionenbeweglichkeit, anderseits 3. eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante[1]) des Solvens und damit 4. eine Abnahme der dissociierenden Kraft desselben, also eine Abnahme des Dissociationsgrades[2]) für den gelösten Elektrolyten. In Betracht kommt auch die Dissociationswärme des Elektrolyten; wenn bei dem Übergang der Ionen in die neutralen Molekeln Wärme verbraucht wird, so wird der Dissociationsgrad und auch die Leitfähigkeit mit der Zunahme der Temperatur abnehmen[3]). Es wird auch der chemische Zustand der Lösung sich ändern; der Associationsgrad der Molekeln des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes nimmt mit steigender Temperatur ab[4]), es vermindern sich also die Valenzzahlen der Atome, und gleichzeitig tritt ein Zerfall der in der Lösung möglichen mehr oder weniger stabilen Molekularverbindungen (Solvate) zwischen dem Solvens und dem gelösten Stoff, bzw. den Ionen ein. Diese chemischen Änderungen beeinflussen kausal die physikalischen Eigenschaften. Je nach der Natur beider Lösungsgenossen, der Konzentration und der Temperatur, treten die einzelnen Faktoren mit wechselndem Betrage ins Spiel.

An einer grössern Anzahl ionisierender organischer Solvenzien hatte sich ergeben[5]), dass auch für diese — analog wie im Wasser — der Temperaturkoeffizient der Viskositätskonstanten (der Fluidität) im allgemeinen zusammenfällt mit dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Nehmen wir in erster Annäherung für die spezifische Leitfähigkeit an: $\varkappa_t = \varkappa_0(1 + at)$, so fällt a praktisch zusammen mit dem Temperaturkoeffizienten der Fluidität; dann ist bei $t = -\frac{1}{a}$ die Viskosität $= 0$, und ebenso wird die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_t = 0$. Die Temperatur t würde also für jedes Solvens annähernd berechnet werden und die Nulltemperatur der Leitfähigkeit ergeben. —

Lösungsmittel. Indem ein möglichst weites Temperaturintervall untersucht werden sollte, etwa zwischen $+100$, bzw. 25 bis -100°, mussten Solvenzien gewählt werden, deren Erstarrungspunkte in diesen Grenzen lagen. Hierbei war aber zu beachten, dass die Löslichkeit

[1]) Abegg und Seitz, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 242 (1899); Walden, ib. **70**, 569 (1909).

[2]) Whetham, Phil. Trans. **194**, 321 (1900); Jones und West, Am. Chem. Journ. **34**, 357 (1905); Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 192 (1907); Noyes, The electrical conductivity. Washington 1907.

[3]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 112 (1889); Ostwald, Lehrbuch II, 2, 699.

[4]) Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 468 (1893).

[5]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 246 (1906).

des „Normalelektrolyten“ $N(C_2H_5)_4J$ und seines Homologen $N(C_3H_7)_4J$ in den gewählten Lösungsmitteln bei solchen tiefen Temperaturen noch erheblich war, da sonst ein Auskristallisieren des Elektrolyten während der Versuche, also ein Fehlschlagen der letztern zu befürchten war. Ferner war zu berücksichtigen, dass der angenähert berechnete Nullpunkt der Leitfähigkeit noch oberhalb oder in der Nähe des Erstarrungspunktes des betreffenden Solvens liegen sollte. Es wurden daher die nachstehenden, von mir bereits früher studierten Lösungsmittel gewählt, für welche also die Temperaturkoeffizienten a der Leitfähigkeit bekannt waren:

1. Methylalkohol CH_3OH, Schmelzp. — 94·9°, ber. Nulltemp. $= -\frac{1}{0{\cdot}0157} = -64°$
2. Äthylalkohol C_2H_5OH „ —112 „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}0227} = -44$
3. Glykol $C_2H_4(OH)_2$ „ — 11·2*) „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}094} = -10{\cdot}7$
4. Aceton CH_3COCH_3 „ — 95 „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}0102} = -98$
5. Furfurol $C_4H_3O.CHO$ „ — 36·5*) „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}0245} = -40$
6. Anisaldehyd „ — 2·1*) „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}061} = -16$
7. Milchsäurenitril „ — „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}032} = -31$
8. Cyanessigsäuremethylester „ — 22·5*) „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}044} = -23$
9. Propionitril C_2H_5CN „ —103·5 „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}0112} = -89$
10. Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$ „ — 26·5*) „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}0298} = -32{\cdot}5$
11. Methylrhodanid CH_3SCN „ — 51*) „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}0148} = -68$
12. Nitromethan CH_3NO_2 „ — 26·5*) „ „ $= -\frac{1}{0{\cdot}0134} = -75$

Die mit einem *) bezeichneten Schmelztemperaturen sind mit einem Normalpentanthermometer an den besonders gereinigten Solvenzien von uns neu bestimmt worden. Die andern Schmelzpunkte sind der Literatur entnommen worden. Die Nulltemperaturen der Leitfähigkeit $t = -\frac{1}{a}$ wurden mit Hilfe der a-Werte berechnet, welche von mir[1]) früher ermittelt worden waren; a ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit: $a = \frac{x_t - x_0}{t \cdot x_0}$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 129 (1906) und **55**, 246 (1906).

Die tiefen Temperaturen wurden mit Hilfe von fester Kohlensäure und Aceton, zu welchen nach Bedarf noch flüssige Luft hinzugefügt wurde, erhalten. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in üblicher Weise (vgl. meine zitierten Abhandlungen) mit dem bereits früher beschriebenen Widerstandsgefäss ausgeführt.

Es bedeuten in den Tabellen:

V = Anzahl Liter, in welchen bei 25° als der Ausgangstemperatur ein Mol des Salzes gelöst war, und zwar: 257·1 g $N(C_2H_5)_4J$, bzw. 312·2 g $N(C_3H_7)_4J$;

t = Temperatur der betreffenden Messung in Celsiusgraden;

$\varkappa'$ = die spezifische Leitfähigkeit (in rezipr. Ohms) des reinen Lösungsmittels;

$\varkappa$ = die korrigierte spezifische Leitfähigkeit der Lösung (vermindert um die Eigenleitfähigkeit des reinen Solvens);

$\frac{d\varkappa}{dt}$ = Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit;

λ_v = molekulare Leitfähigkeit = $\varkappa . V . 10^3$ in rezipr. Ohms.

Tabelle 1.

Methylalkohol als Solvens.

Salz: $N(C_2H_5)_4J$.

t =	25°	0°	−18°	−76°
V =	102	99·8	97·7	91·6
$\varkappa$ =	860×10^{-6}	611×10^{-6}	437×10^{-6}	92×10^{-6}
$\frac{d\varkappa}{dt}$ =		10·0	9·7	6·0
λ_v =	87·9	61·0	42·7	8·4

(Vgl. Fig. 2 und 4.)

Tabelle 2.

Äthylalkohol als Solvens.

I. Reihe: Salz $N(C_8H_7)_4J$.

Eigenleitfähigkeit $\varkappa' = 1·9 . 10^{-7}$ (bei 25°), $\varkappa' = 0·8 . 10^{-7}$ (bei − 9°).

t =	25°	0	−15	−32	−40	−52	−63	−73	−84	−91	−101	−112° Beg. d. Kristall.
V =	97·4	94·8	93·3	91·7	91·0	89·9	88·9	88·1	87·1	86·5	85·7	85
$\varkappa$ =	$283·3 . 10^{-6}$	182	122	75·5	56·9	39·7	24·7	18·3	10·0	6·0	3·2	$1·4 . 10^{-6}$
$\frac{d\varkappa}{dt}$ =		4·0	4·0	2·7	2·3	1·5	1·4	0·64	0·7	0·6	0·3	0·2
λ_v =	27·6	17·3	11·4	6·9	5·2	3·6	2·2	1·6	0·87	0·52	0·27	0·12

(Vgl. Fig. 3 und 4.)

II. Reihe: Salz $N(C_2H_5)_4J$.

$t =$	25°		0°		−30°		−43°		−70°
$V =$	194·6		189·5		183·7		181·2		176·0
$\varkappa =$	$190 . 10^{-6}$		122		60		32		$11·6 . 10^{-6}$
$\frac{d\varkappa}{dt} =$		2·7		2·1		2·1		0·8	
$\lambda_v =$	36·9		23·1		11·0		5·8		2·0

(Vgl. Fig. 3 und 4.)

Fig. 2.

Tabelle 3.

Aceton als Solvens.

Eigenleitfähigkeit: $\varkappa'_{25} = 1·5 . 10^{-7}$; $\varkappa'_{-15} = 1·1 . 10^{-9}$.

Salz: $N(C_3H_7)_4J$.

$t =$	25°		0°		−15°		−60°		−85°
$V =$	45·8		44·5		43·6		41·2		40·0
$\varkappa =$	$1774 . 10^{-6}$		1483		1223		507		$225 . 10^{-6}$
$\frac{d\varkappa}{dt} =$		11·6		17·3		16·0		11·3	
$\lambda_v =$	81·3		65·0		53·3		20·9		9·0

(Vgl. Fig. 2 und 4.)

Tabelle 4.

Furfurol $C_4H_3O.C\begin{smallmatrix}O\\ H\end{smallmatrix}$.

Salz: $N(C_2H_5)_4J$.

$t =$	93°	79°	68°	50°	25°	−31°
$V =$	—	—	—	—	50	—
$\varkappa =$	1650.10^{-6}	1474	1308	1084	760	194.10^{-6}
$\frac{d\varkappa}{dt} =$		12·6	15·1	12·5	12·9	10·1

(Vgl. Fig. 2.)

Tabelle 5.

Glykol als Solvens. $\varkappa'_{25} = 3{\cdot}0.10^{-7}$.

Salz: $N(C_2H_5)_4J$.

$t =$	25°	0°	−20° (überschmolz., Beginn d. Erst.)
$V =$	25·4	—	—
$\varkappa =$	206.10^{-6}	63·2	$8{\cdot}2.10^{-6}$
$\frac{d\varkappa}{dt} =$		5·7	2·8

(Fig. 3).

Tabelle 6.

Anisaldehyd $p{-}C_6H_4\begin{smallmatrix}OCH_3\\ COH\end{smallmatrix}$. $\varkappa'_{25} = 1{\cdot}2.10^{-7}$.

Salz: $N(C_2H_5)_4J$. $V = 19{\cdot}8$.

$t =$	103°	79°	68°	50°	25°	0°	−10° (unterkühlt)	−17° (Beg. d. Erst.)
$\varkappa =$	194.10^{-6}	151	134	95	52·6	21·0	6·1	$2{\cdot}8(?).10^{-6}$
$\frac{d\varkappa}{dt} =$		1·8	1·5	2·2	1·7	1·3	1·5	0·5

(Vgl. Fig. 3.)

Tabelle 7.

Milchsäurenitril $CH_3C\begin{smallmatrix}OH\\ -H\\ CN\end{smallmatrix}$.

Eigenleitfähigkeit:

$t =$	25°	0°	−15°	−52°	−68°
$\varkappa' =$	44.10^{-6}	 24	 12	1·4	$0{\cdot}5.10^{-6}$

Salz: $N(C_2H_5)_4J$. $V = 50{\cdot}7$.

$t =$	25°	0°	−15°	−30°	−46°	−60°	−72°
$\varkappa =$	631.10^{-6}	343	180	60	21	8	$0{\cdot}8.10^{-6}$
$\frac{d\varkappa}{dt} =$		11·5	11·0	8·0	2·4	0·9	0·6

(Vgl. Fig. 2.)

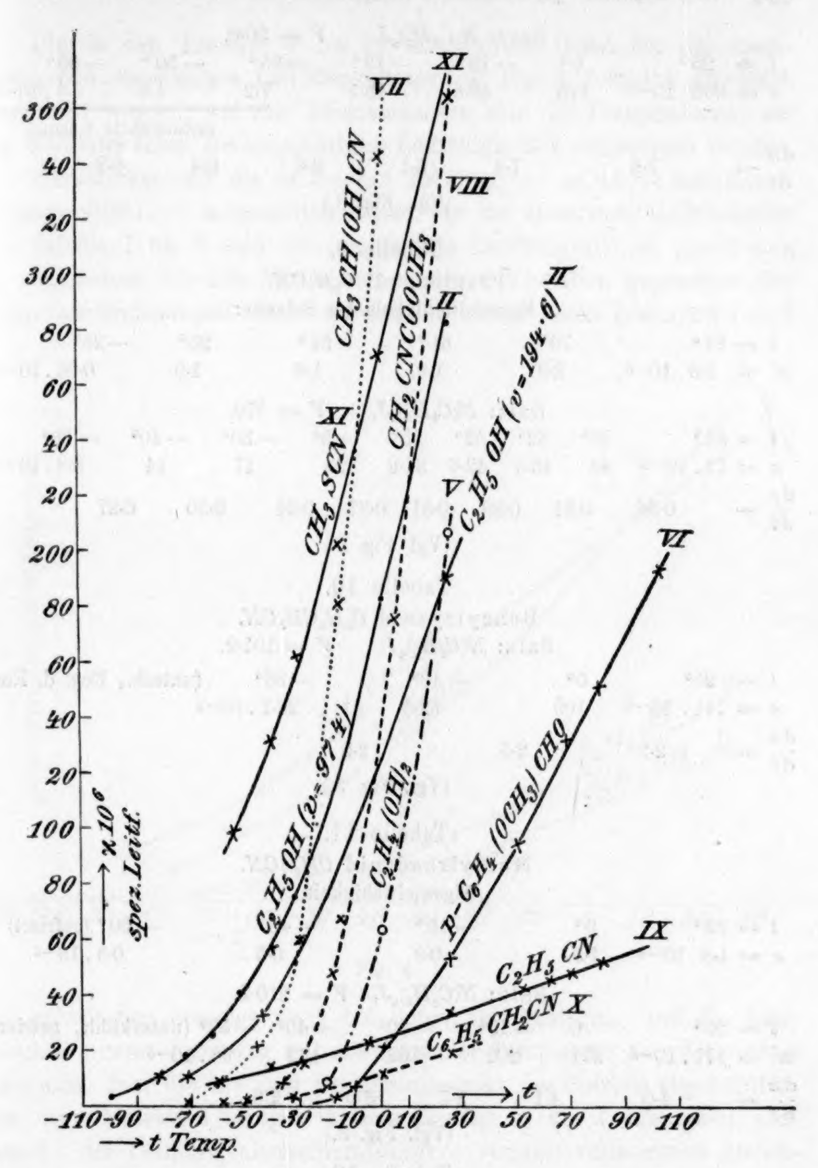


Fig. 3.

Tabelle 8.

Cyanessigsäureester $CH_2CNCOOCH_3$.

Eigenleitfähigkeit.

$t =$	25°	0°	−31°	−51°
$\varkappa' =$	$0{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·4	0·1	$0{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$

Salz: $N(C_2H_5)_4J$. $V = 50{\cdot}0$.

$t =$	25°	0°	−15°	−19°	−35°	−50°	−59°
$\varkappa =$	365.10⁻⁶	175	68·5	48·1	7·2	1·8	0·4.10⁻⁶
					unterkühlte Lösung.		
$\frac{d\varkappa}{dt} =$	7·6	7·1	5·1	2·6	0·4	0·2	

(Vgl. Fig. 3.)

Tabelle 9.

Propionitril C_2H_5CN.

Eigenleitfähigkeit des Solvens:

$t =$	81°	70°	61°	51°	25°	−25°
$\varkappa' =$	2·9.10⁻⁶	2·2	1·8	1·6	1·0	0·06.10⁻⁶

Salz: $N(C_2H_5)_4J$. $V = 370$.

$t =$	81°	70°	62°	52°	25°	−5°	−30°	−40°	−59°
$\varkappa =$	52.10⁻⁶	48	45·5	42·6	34·2	23	17	14	8·8.10⁻⁶
$\frac{d\varkappa}{dt} =$	0·36	0·31	0·29	0·31	0·37	0·24	0·30	0·27	

(Vgl. Fig. 3.)

Tabelle 10.

Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$.

Salz: $N(C_2H_5)_4J$. $V = 101{\cdot}2$.

$t =$	25°	0°	−19°	−33° (unterk., Beg. d. Erst.)
$\varkappa =$	181.10⁻⁶	109	62·5	26·7.10⁻⁶
$\frac{d\varkappa}{dt} =$	2·9	2·5	2·5	

(Vgl. Fig. 3.)

Tabelle 11.

Methylrhodanid CH_3SCN.

Eigenleitfähigkeit.

$t =$	25°	0°	−15°	−40°	−50° (gefriert)
$\varkappa =$	1·8.10⁻⁶	1·3	0·9	0·5	0·3.10⁻⁶

Salz: $N(C_2H_5)_4J$, $V = 210{\cdot}7$.

$t =$	25°	0	−15°	−30°	−40°	−53° (unterkühlt, gefriert).
$\varkappa' =$	371.10⁻⁶	271	202	162	132	98.10⁻⁶
$\frac{d\varkappa}{dt} =$	4·0	4·1	2·7	3·0	2·6	

(Vgl. Fig. 3.)

Tabelle 12.

Nitromethan CH_3NO_2.

Salz: $N(C_2H_5)_4J$. $V = 157$.

$t =$	25°	0°	−31° (gefriert)
$\varkappa =$	6380.10⁻⁶	4880	2980.10⁻⁶
$\frac{d\varkappa}{dt} =$	60	61	

Die in den Tabellen 1 bis 11 mitgeteilten Daten für die spezifische, bzw. molekulare Leitfähigkeit sind in Fig. 2, 3 und 4 graphisch dargestellt worden: auf der Abszissenachse sind die Temperaturen, auf der Ordinatenachse die zugehörigen Leitfähigkeiten aufgetragen worden.

Überblicken wir die in den 12 Tabellen — an 12 verschiedenen Lösungsmitteln — mitgeteilten Daten für die spezifische Leitfähigkeit (für Tabelle 1 bis 3 auch die molekulare Leitfähigkeit), so ergibt sich im allgemeinen für alle Medien ein gleiches Verhalten gegenüber den Temperaturänderungen. Erstens sind die untersuchten Lösungen Leiter

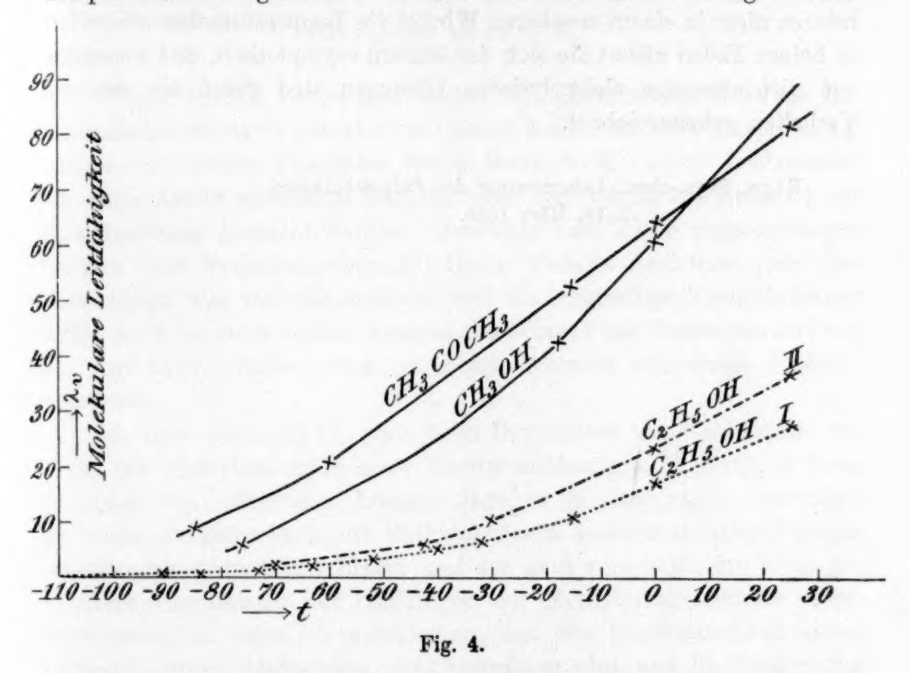


Fig. 4.

des elektrischen Stromes auch bei tiefen Temperaturen, und die Leitfähigkeit nimmt durchweg mit abnehmender Temperatur ab. Zweitens zeigt sich, dass die bis zum Erstarrungspunkt des Solvens abgekühlten, bzw. unterkalteten Lösungen keinen Sprung in der Leitfähigkeit aufweisen; die Leitfähigkeitstemperaturkurve verläuft vollkommen gleichmässig, und der Erstarrungspunkt ist hinsichtlich der Leitfähigkeit und der Löslichkeit der Elektrolyten kein ausgezeichneter Punkt. Drittens finden wir, dass die [aus der Gleichung $\varkappa_t = \varkappa_0(1 + at)$] angenähert berechnete Nulltemperatur der Leitfähigkeit keineswegs einen Nullwert von $\varkappa_t$ ergibt; noch weit unterhalb dieser Temperatur (vgl. Tabelle 1, 2, 5, 6, 7, 8, 10) setzt sich die Leitfähigkeit fort. Betrachten wir die

Kurven, welche die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Temperatur wiedergeben, so erkennen wir, dass sie die Temperatur-(Abszissen)achse nicht in einem spitzen Winkel durchschneiden, wie das beim Vorhandensein einer kritischen Temperatur der Fall sein müsste. Die Kurven der Leitfähigkeit (und auch der Fluiditäten) verlaufen also bei diesen organischen Ionisierungsmitteln asymptotisch zur Temperaturachse. — Das allgemeine Ergebnis lässt sich also dahin zusammenfassen, dass auch in den Lösungen organischer Solvenzien ähnlich wie in wässerigen Lösungen die Leitfähigkeitskurve bei sehr tiefen Temperaturen nicht in einem messbaren Winkel die Temperaturachse schneidet: in beiden Fällen nähert sie sich der letztern asymptotisch, und wässerige, wie nichtwässerige elektrolytische Lösungen sind durch ein analoges Verhalten gekennzeichnet.

Riga, Phys.-chem. Laboratorium des Polytechnikums,
5./18. März 1910.

Über das Wesen der Neutralsalzwirkung.

Erwiderung an Herrn V. H. Veley.

Von

Bohdan von Szyszkowski.

(Eingegangen am 21. 2. 10.)

Wegen meiner vorläufigen Mitteilung: „Beitrag zur Kenntnis der Neutralsalzwirkung"[1]) erschien in dieser Zeitschrift[2]) die Besprechung einiger von meinen Resultaten durch Herrn V. H. Veley. Leider hatte ich diese Arbeit übersehen und bin erst jetzt durch ein Referat[3]) auf sie aufmerksam gemacht worden. Deswegen habe ich in meinen weitern Studien über Neutralsalzwirkung[4]) Herrn Veleys Ansichten nicht berücksichtigt, was ich sehr bedaure, weil die rechtzeitige Kenntnis seiner Kritik mich zu einer tiefern Analyse des Wesens der Neutralsalzwirkung angeregt hätte. Meine etwas verspätete Antwort soll dieses Problem behandeln.

Ich habe gefunden[1])[4]), dass beim Durchleiten von Kohlensäure die Farbe des Methylorange in einer Neutralsalzlösung, z. B. $NaCl$, in Rosa, in einer rein wässerigen Lösung dagegen in Orangegelb umschlägt. Da weiter die gelbe Farbe des Methylorange in kohlensäurefreien Neutralsalzlösungen unverändert bleibt, und auf ganz verschiedenem Wege gewonnene Resultaten[5]) mit denjenigen der Methylorangemethode übereinstimmen, so habe ich geschlossen, dass die Empfindlichkeit dieses Indikators durch Neutralsalze nicht beeinflusst wird, und die Rosafärbung bloss durch eine grössere Konzentration der Wasserstoffionen der Kohlensäure in Gegenwart von Neutralsalzen als in rein wässerigen Lösungen verursacht werden kann. Dieses Verhalten habe ich interpretiert durch die Annahme, dass in der Lösung die Neutralsalze auf die undissociierte Molekeln der Kohlensäure und überhaupt aller schwachen Säuren und Basen dissociierend wirken, mit andern Worten, dass sie die Disso-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 420 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 464 (1908).
[3]) Journ. Phys. **8**, 864 (1909).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 421 (1908).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 421 (1908).

ciationskonstanten von schwachen Elektrolyten vergrössern. Da die klassische Theorie der elektrolytischen Dissociation, die in Ostwaldschem Verdünnungsgesetze gipfelt, keine Erläuterung der beobachteten Verhältnisse gestattet, habe ich sie durch Einführung des Begriffes der Neutralsalzwirkung erweitert und theoretisch begründet[1]). Dieser Begriff stellt nichts Neues dar und hat sich schon durch experimentelle und theoretische Forschungen von Arrhenius, Jahn und Nernst in der physikalischen Chemie eingebürgert; deswegen habe ich von ihm in meinen Arbeiten ganz frei Gebrauch gemacht. Herr Veley behauptet aber, dass meine Resultate keinen Beweis für die Notwendigkeit der Annahme der Neutralsalzwirkung bilden, und dass sie vom Standpunkte der gewöhnlichen Theorie der elektrolytischen Dissociation, durch den doppelten Umtausch zwischen Kohlensäure und Natriumchlorid interpretiert werden können; deswegen bin ich veranlasst, etwas tiefer in die Analyse des Begriffes der Neutralsalzwirkung einzugehen und zu zeigen, dass seine Einführung nicht nur als zulässig, aber auch als notwendig betrachtet werden muss.

Chemisches Gleichgewicht und Neutralsalzwirkung.

An der Spitze der Theorie der Neutralsalzwirkung, die als die erste Stufe zur Ausbildung der erweiterten Theorie der elektrolytischen Dissociation angesehen werden kann, wollen wir folgenden Satz stellen:

Bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen geht jede Reaktion in einer Lösung von Elektrolyten nach der Seite der Verminderung der Zahl der reagierenden Molekelarten, resp. Ionen. Im Grenzfalle kann sie höchstens konstant bleiben, aber nie wachsen.

Von diesem Satze wurde in analytischer Chemie vielfach Gebrauch gemacht, und er kann in jedem einzelnen Falle bewiesen werden. Ob es in der Literatur seinen allgemeinen Beweis gibt, weiss ich nicht, ich hoffe aber, ihn bald vollführen zu können. Jedenfalls scheint dieser Satz eine direkte Folge des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre und der Überführung des Begriffes der idealen Gase auf die Lösungen zu sein.

Im Falle der von Herrn V. H. Veley und mich betrachteten Reaktion zwischen Kohlensäure und Natriumchlorid lässt sich leicht zeigen, dass die Wasserstoffionenkonzentration durch den doppelten Umtausch nicht vergrössert werden kann. Wenn man die Gleichgewichtsbedingung der Kohlensäure, die auch in Gegenwart von andern Elektrolyten befriedigt werden muss, in der Form schreibt:

---

[1]) Loc. cit.

$$C_{H^\cdot} \cdot \frac{C_{HCO_3'}}{C_{H_2CO_3}} = K, \qquad (1)$$

so wird es klar, dass bei der Bildung neuer Wasserstoffionen, deren einzigen Vorrat der undissociierte Anteil $C_{H_2CO_3}$ bildet, d. i. beim Wachsen von $C_{H^\cdot}$, die im Nenner des zweiten Gliedes stehende Konzentration der undissociierten Säure $C_{H_2CO_3}$ abnehmen muss, da weiter bei dieser Spaltung der Zähler $C_{HCO_3'}$ notwendig zunimmt, muss a fortiori das ganze Glied $\frac{C_{HCO_3'}}{C_{H_2CO_3}}$ zunehmen. Das gleichzeitige Wachsen aber der beiden Glieder $C_{H^\cdot}$ und $\frac{C_{HCO_3'}}{C_{H_2CO_3}}$ ist mit der Konstanz der Dissociationskonstante K unverträglich, und es folgt unmittelbar, dass der hier betrachtete doppelte Umtausch nie eine Vergrösserung der Wasserstoffionenkonzentration hervorrufen kann.

Da weiter der Farbenumschlag des Methylorange nach Herrn Veley selbst, nach Salm, Salesky, Fels u. a. als Mass der Wasserstoffionenkonzentration betrachtet wird, so bin ich, wie ich glaube, berechtigt zu schliessen, dass der doppelte Umtausch, obgleich bei ihm Salzsäure gebildet wird, keine Vergrösserung der Wasserstoffionenkonzentration und infolge dessen keine Verschiebung des Farbentones des Methylorange von Orangegelb nach Rosa verursachen kann.

Ich möchte aber Herrn Veleys Standpunkt betreten und annehmen, dass dieselbe Konzentration von Wasserstoffionen eine orangegelbe oder rosa Färbung dem Methylorange erteilt, je nachdem sie der Kohlensäure oder Salzsäure gehören, um zu zeigen, dass diese Hypothese mit meinen Resultaten unverträglich ist.

Um die Konzentration der durch den doppelten Umtausch gebildeten Salzsäure zu berechnen, muss man sich auf den Standpunkt des modifizierten Guldberg-Waageschen Gesetzes stellen.

$$H_2CO_3 + NaCl \rightleftarrows HCl + NaHCO_3. \qquad (2)$$

	H_2CO_3	$NaCl$	HCl	$NaHCO_3$
Mol:	$1-x$	$m-x$	x	x
Index:	1	2	3	4

Wasservolumen $= v$

Wenn ein Mol H_2CO_3 mit m-Molen $NaCl$ reagiert, wird x-Mole HCl gebildet; die respektiven Gleichgewichtskonstanten werden mit K_1, K_2 usw. die respektiven Dissociationsgrade mit α_1, α_2, α_3 und α_4 bezeichnet.

Van Laar[1]) hat für diesen Typus von Reaktionen, in welchen undissociierte Molekelarten neben ihren Spaltungsprodukten teilnehmen,

[1]) Lehrbuch der mathematischen Chemie S. 55—64 (1901).

aus der Analyse der Planckschen Funktion Φ die Gleichgewichtsbedingungen hergeleitet und gefunden, dass für den hier betrachteten Fall die Menge der gebildeten Salzsäure von der Konzentration von Chlornatrium, d. i. von $\frac{m}{v}$ unabhängig ist und durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$x^2 = \frac{vK_1}{\alpha_3 \alpha_4}. \tag{3}$$

Da weiter α_3 und α_4, die Dissociationsgrade von Salzsäure und Natriumbicarbonat, wegen sehr kleiner Konzentration als gleich angenommen werden können $\alpha_3 = \alpha_4$, so kann man schreiben:

$$x = \frac{1}{\alpha_3} \sqrt{vK_1}, \tag{4}$$

wo x die auf ein Mol Kohlensäure gebildete Menge von Salzsäure bedeutet, und wenn man mit $c_1 = \frac{1}{v}$ die Konzentration der Kohlensäure bezeichnet, so wird die Konzentration der gebildeten Salzsäure:

$$c_1 x = \frac{1}{\alpha_3} \sqrt{c_1 K_1}, \tag{5}$$

da $\sqrt{c_1^2 v K_1} = \sqrt{\frac{c_1^2}{c_1} K}$.

Wenn man weiter die Konzentration der Salzsäurewasserstoffionen $\alpha_3 c_1 x$ berechnet, so bekommt man:

$$\alpha_3 c_1 x = \sqrt{c_1 K_1}, \tag{6}$$

anderseits wird die Konzentration $\alpha_1 c_1$ der Kohlensäurewasserstoffionen:

$$\alpha_1 c_1 = \sqrt{c_1 K_1}, \tag{7}$$

was in der Weise interpretiert werden kann, dass beim doppelten Umtausch alle Wasserstoffionen von der Kohlensäure zur Salzsäure übergehen.

Es folgt auch aus dem Vergleich von (6) und (7):

$$x = \frac{\alpha_1}{\alpha_3}. \tag{8}$$

Das gewonnene Resultat (Formeln 3 bis 8) ist im höchsten Grade wichtig, weil es zeigt, dass die Menge der gebildeten Salzsäure von der Menge m des vorhandenen Natriumchlorids gar nicht abhängt, und eignet sich vortrefflich für alle praktischen Berechnungen, ist aber, wie man leicht aus dem Vergleiche der Formeln (8) und (10) schliessen kann, mit einem kleinen Fehler behaftet, der von berechtigter Vernachlässigung von Grössen kleiner Grössenordnung bei seiner Herleitung stammt. Da

man sich aber jetzt über die Konzentration des vorhandenen Natriumchlorids nicht zu kümmern braucht, so kann man die Menge der gebildeten Salzsäure aus dem Teilsatze genau berechnen.

Wenn auf 1 Mol Kohlensäure und 1 Mol Salzsäure 1 Mol Natriumhydroxyd vorhanden ist, so wird er sich zwischen beiden Säuren im Verhältnisse ihrer Dissociationsgrade verteilen. Wenn x' die Menge der neutralisierten Kohlensäure und $1 - x'$ diejenige der Salzsäure bedeutet, dann wird:

$$\frac{x'}{1-x'} = \frac{\alpha_1}{\alpha_3}$$

und:

$$x' = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_3}, \quad 1 - x' = \frac{\alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_3}.$$

Die Menge der freien Kohlensäure wird also:

$$1 - x' = \frac{\alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_3}, \tag{9}$$

diejenige der freien Salzsäure $1 - (1 - x')$:

$$x' = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_3}. \tag{10}$$

Man sieht leicht, dass x' gleich x der Formel (8) wird, wenn man im Nenner α_1 neben α_3 vernachlässigt, was wegen des sehr kleinen Wertes von α_1 gestattet ist.

Für eine beliebige Konzentration c wird die Menge der freien Kohlensäure:

$$c \cdot \frac{\alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_3}, \tag{11}$$

und der freien Salzsäure:

$$c \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_3}. \tag{12}$$

Die Konzentration der Wasserstoffionen wird durch Multiplikation dieser Ausdrücke mit ihren respektiven Dissociationsgraden α_1 und α_3 gegeben und fällt selbstverständlich in beiden Fällen identisch aus:

$$C_{H^{\cdot}} = c \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_3} = c\alpha_1 \cdot \frac{\alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_3} = \frac{\alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_3} \cdot \sqrt{cK_1}, \tag{13}$$

und weil:

$$c \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_3} < c\alpha_1, \tag{14}$$

so wird es bewiesen, dass die Wasserstoffionenkonzentration der beiden Säuren H_2CO_3 und HCl kleiner wird, als diejenige der Kohlensäure, wenn sie allein in der Lösung vorhanden wäre.

Alle diese Schlussfolgerungen sind unmittelbar auf die in der Gleichung (2) betrachtete Reaktion übertragbar. Dafür muss man sich

vorstellen, dass c-Mole Kohlensäure mit c-Molen Natriumchlorid reagieren, also c-Mole Natriumhydroxyd sich zwischen c-Molen Kohlensäure und c-Molen Salzsäure verteilen, und die überschüssige Konzentration von Natriumchlorid $\frac{m}{v} - c$, wie aus der Formel (3) folgt, keine direkte Rolle in der Reaktion spielt. Seine Kenntnis wird bloss zur Berechnung des Dissociationsgrades der Salzsäure α_3 notwendig, und man wird keinen grossen Fehler begehen, wenn man der gebildeten Salzsäure und Natriumbicarbonat den Dissociationsgrad von Natriumchlorid zuschreibt.

Diese Betrachtungsweise gestattet einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zwischen Kohlensäure und Natriumchlorid, bzw. zwischen schwachen Säuren und Neutralsalzen von starken Säuren zu gewinnen.

Man denkt sich anfangs alle Wasserstoffionen der Kohlensäure, deren Konzentration $\sqrt{cK_1}$ wird, von Kohlensäure zu Salzsäure wandern und von Chlorionen gehalten; für das Gleichgewicht der Salzsäure $\frac{C_{H^\cdot Cl} C_{Cl'}}{C_{HCl}} = K_3$ wird es notwendig, dass ein gewisser Teil dieser Ionen sich zu undissociierten HCl-Molekeln verbindet — die Zahl der $H^\cdot$-Ionen wird also vermindert. Da ein ganz analoger und symmetrischer Prozess die Bildung von Natriumbicarbonat hervorruft, und da sein Dissociationsgrad demjenigen der Salzsäure gleich angenommen werden kann, so wird um denselben Betrag wie für $H^\cdot$-Ionen die Konzentration der HCO_3'-Ionen vermindert. Infolgedessen wird das Gleichgewicht der Kohlensäure $\frac{C_{H^\cdot} C_{HCO_3'}}{C_{H_2CO_3}} = K_1$ gestört, und um es herzustellen, müssen einige von nicht dissociierten Molekeln in Ionen zerfallen. Ihre Zahl wird gewiss kleiner als die Zahl der zu neutralen HCl-Molekeln hervorgetretenen $H^\cdot$-Ionen (bzw. zu $NaHCO_3$-Molekeln hervorgetretener HCO_3'-Ionen), weil durch diese Reaktion die Konzentration des im Nenner stehenden undissociierten Anteils $C_{H_2CO_3}$ abnimmt. Dann wird wieder das Gleichgewicht von Kohlensäure hergestellt, und das Gleichgewicht von Salzsäure und Natriumbicarbonat kann, wegen ihren hohen Dissociationsgraden, durch sehr kleine Mengen der gebildeten $H^\cdot$- und HCO_3'-Ionen als ungestört betrachtet werden; endlich kann es jedenfalls nach unbedeutenden Oscillationen ausgeglichen werden. Bei Betrachtung dieser Reaktion sieht man anschaulich, dass der doppelte Umtausch unbedingt die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration verursachen muss.

Diese Theorie enthält noch einen sehr interessanten Paradox, nämlich, dass die gesamte Wasserstoffionenkonzentration mit steigender Konzentration von Chlornatrium abnimmt, was mit dem nicht modifizierten Guldberg-Waageschen Gesetze im Widerspruch zu stehen scheint, bildet aber eine direkte Folge der Formel (13):

$$C_{H^{\cdot}} = \frac{\alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_3} \sqrt{cK_1}, \tag{13}$$

in welcher sich $C_{H^{\cdot}}$ wegen der Konstanz von c und K_1 proportional dem Ausdrucke:

$$\frac{\alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_3} = 1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_3} + \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right)^2 - \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right)^3 \cdots\cdots \tag{15}$$

ändert. In dieser Reihenentwicklung bleibt der Dissociationsgrad der Kohlensäure konstant, und der Quotient $\frac{\alpha_1}{\alpha_3}$ besitzt einen so kleinen Wert, dass alle seine Potenzen ausser der ersten vernachlässigt werden können.

Aus dem Vergleich von (13) und (15) folgt jetzt unmittelbar, dass die Wasserstoffionenkonzentration $C_{H^{\cdot}}$ mit α_3, das ist mit dem Dissociationsgrade der Salzsäure wächst, also mit steigender Konzentration von Natriumchlorid abnimmt, was zu beweisen war.

Wenn man nach diesen Erörterungen mit Herrn V. H. Veley annimmt, dass, obgleich bei der Reaktion des doppelten Umtausches die gesamte Wasserstoffionenkonzentration abnimmt, werden sie wegen dessen, dass sie jetzt im Gleichgewicht mit Cl'-Ionen stehen, eine viel stärkere Wirkung auf Methylorange ausüben, so muss man jedenfalls erwarten, dass diese Wirkung der Konzentration solcher $H^{\cdot}_{Cl}$-Ionen proportional wird, und da diese mit der Konzentration von Natriumchlorid abnimmt, so sollte nach Herrn Veley die Intensität der durch Kohlensäure hervorgerufenen Rosafärbung des Methylorange mit steigender Salzkonzentration abnehmen, das ist in verdünnten Lösungen von Natriumchlorid, wie z. B. 0·1-norm., stärker sein als in konzentrierten Lösungen z. B. vielfach normal. Will man diese Wasserstoffionenkonzentrationsänderungen als zu gering, um wahrgenommen zu werden, betrachten, so muss wenigstens, und dies unbedingt, die Intensität der Methylorangefärbung von der Salzkonzentration unabhängig sein.

Ich habe aber gezeigt[1]), dass die Stärke der Rosafärbung mit der Neutralsalzkonzentration wächst. Für Natriumchlorid wird sie am stärksten für 5·5-norm. (gesättigt) und nimmt mit der Konzentration

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 420 (1907).

stetig ab, für 1-norm. wird der Ton orangerosa und für niedere Konzentrationen, wie z. B. 0·1-norm., kann er kaum von der orangen Farbe, die die Kohlensäure in reinem Wasser hervorruft, unterschieden werden. Mit diesen Resultaten ist Herrn Veleys Theorie ganz unverträglich, und da keine andere plausible Hypothese zur Erläuterung der beobachteten Verhältnisse ersonnen werden kann, wird die Notwendigkeit der Einführung des Begriffes der Neutralsalzwirkung bewiesen. Dieser Beweis gewinnt noch neue Kraft durch die Tatsache, dass eine andere und vom Verhalten von Methylorange ganz unabhängige Methode[1]) zu derselben Hypothese der Neutralsalzwirkung führt.

Über das Verhalten von Methylorange.

Es ist auch möglich, mit der Methylorangemethode allein ohne Rücksicht auf die Versuche mit Ultramarin[2]) die Hypothese der Neutralsalzwirkung einwandsfrei zu begründen. Dazu ist es notwendig und hinreichend, den Beweis zu liefern, dass die Empfindlichkeit des Methylorange gegen Wasserstoffionen sich in Gegenwart von Neutralsalzen nicht ändert oder wenigstens nicht bedeutend ändert. Diese Behauptung, die in meiner ersten Mitteilung stillschweigend angenommen wurde, habe ich durch folgende Versuche bestätigt.

Salzsäure, die im Konzentrationsgebiete ca. 10^{-4}-norm. als vollständig dissociiert angesehen werden muss, kann gewiss durch Neutralsalzwirkung keine Änderung ihres Dissociationszustandes erleiden, kraft des Massenwirkungsgesetzes wird bloss ihre Wasserstoffionenkonzentration durch das Chlorion des zugesetzten Salzes etwas verringert. Im Falle also, dass die Empfindlichkeit des Methylorange in rein wässeriger und in Salzlösung dieselbe bleiben sollte, würden in beiden Lösungen gleiche Salzsäurekonzentrationen ungefähr gleichen Farbenton hervorrufen. Dies wurde wirklich beobachtet.

In der Tabelle 1 sind Salzsäurekonzentrationen angegeben, welche in einer wässerigen (C_w) und einer ca. 1-norm. Chlorkaliumlösung (C_{KCl}) von Methylorange denselben Farbenton hervorrufen. Sämtliche Konzentrationen sind in Molen pro Liter ausgedrückt.

Die angegebenen Farbenänderungen wurden durch sukzessive Zusätze von 0·5 bis 7·5 ccm. $2 \cdot 10^{-3}$ - norm. Salzsäure zu 20 ccm der respektiven Methylorangelösungen hervorgerufen. Es wurden zur wässerigen Lösung abgemessene Quanta Salzsäure allmählich zugesetzt und dann die Chlorkaliumlösung bis zu demselben Farbenton titriert. Der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 421 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 421 (1908).

Tabelle 1.

	Methyl-orange-konzentration	Wässerige Lösung HCl-Konzentration C_w	KCl-Lösung C_{KCl}	KCl-Konzentration	$\frac{C_w}{C_{KCl}}$	Farbenton der Lösung
1	6·1 . 10^{-6}	0	0	1·1		Gelb
2	6·1 . 10^{-6}	3·9 . 10^{-5}				Gelborange
3	6·1 . 10^{-6}	5·2 . 10^{-5}	7·6 . 10^{-5}	1·1	(0·70)	Orange
4	6 . 10^{-6}	11·1 . 10^{-5}	13·5 . 10^{-5}	1	0·82	Tieforange
5	5·9 . 10^{-6}	14·8 . 10^{-5}	17·4 . 10^{-5}	0·98	0·85	Orangerosa
6	5·75 . 10^{-6}	19· . 10^{-5}	22·3 . 10^{-5}	0·95	0·85	Orangerosa!
7	5·5 . 10^{-6}	24·6 . 10^{-5}	28·8 . 10^{-5}	0·92	0·85	Rosa
8	5·3 . 10^{-6}	33·1 . 10^{-5}	37·7 . 10^{-5}	0·87	0·88	Rosa
9	4·8 . 10^{-6}	46·2 . 10^{-5}	52·1 . 10^{-5}	0·79	0·89	Rosa !

Farbenton wird gewiss von oben nach unten mehr und mehr rosa. ! bedeutet, dass er deutlich wahrgenommen wurde. Der unter Rosa bezeichnete Farbenton erscheint rein rosa nur durch Kontrast mit höher stehenden Tonen, mit einer stark mit Salzsäure angesäuerten Lösung verglichen, wird er immer noch den orangen Ton beigemischt enthalten.

Aus der Betrachtung der unten $\frac{C_w}{C_{KCl}}$ stehenden Zahlen kann man schliessen, dass bei gleichen Salzsäurekonzentrationen die in Gegenwart von Chlorkalium vorhandene Wasserstoffionenkonzentration etwas kleiner, als in rein wässeriger Lösung wird. Diese Verminderung entspricht ungefähr derjenigen, die durch Zurückdrängung der Salzsäuredissociation durch die Kaliumchloridchlorionen hervorgerufen werden sollten. Andere Versuchsreihen haben immer für $\frac{C_w}{C_{KCl}}$ zwischen 0·80 und 0·90 schwankende Werte ergeben. Auf ihnen sich stützend, kann man also den Schluss ziehen, dass die Empfindlichkeit des Methylorange durch den Salzzusatz keine Änderung erfährt.

Etwas anders fallen die Resultate mit konzentriertern Lösungen ca. 2-norm. aus. Folgender Zahlengang wird dieses Verhalten illustrieren.

Tabelle 2.

	Methyl-orange-konzentration	Wässerige Lösung HCl-Konzentration C_w	KCl-Lösung C_{KCl}	KCl-Konzentration	$\frac{C_w}{C_{KCl}}$	Farbenton der Lösung
1	ca. 4·10^{-6}	8·8 . 10^{-5}	13 . 10^{-5}	ca. 2-norm.	0·68	Tieforange
2	„	20 . 10^{-5}	22 . 10^{-5}	„	0·91	Orangerosa
3	„	37·5 . 10^{-5}	31·5 . 10^{-5}	„	1·12	Rosa

Hier gilt für kleinere Salzsäurekonzentrationen dieselbe Gesetzmässigkeit, die gleich erörtert wurde, bei einer ca. $25 \cdot 10^{-5}$-HCl-Konzentration tritt aber eine Umkehrung ein, und bei höhern Konzentrationen ist die Methylorangeempfindlichkeit in einer ca. 2-norm. Chlorkaliumlösung etwas grösser, als in rein wässeriger Lösung.

Die Resultate der beiden Tabellen zusammenfassend, kann man behaupten, dass die Empfindlichkeit des Methylorange durch Neutralsalzwirkung, sogar in sehr konzentrierten Salzlösungen, keine oder höchstens eine sehr kleine Änderung erfährt, welche im Vergleiche zu derjenigen ungeheuer grossen, die der Dissociationszustand schwacher Säuren und Basen durch dieselbe Wirkung erleidet, vernachlässigt werden kann.

Die niedrigste Wasserstoffionenkonzentration, die in meinen Versuchen einen netten und deutlichen Farbenumschlag des Methylorange hervorrief, ist in der Tabelle 1 unter 2 angegeben, sie betrug $3 \cdot 9 \, . \, 10^{-5}$-norm. Bei $3 \cdot 10^{-5}$ konnte noch der Farbenumschlag wahrgenommen werden, aber er bestand nur in einer Vertiefung der gelben Farbe.

Wie aus derselben Tabelle folgt, wird eine nette Rosafärbung bloss bei ca. $4 \cdot 10^{-4}$-norm. Wasserstoffionenkonzentration erlangt. Wenn also Herr Veley behauptet, dass die bei Wechselwirkung zwischen Kohlensäure und Natriumchlorid entstandene Salzsäure den starken Rosafarbenton des Methylorange, der in meinen Versuchen beobachtet wurde, hervorrufen konnte, so hat er ausser Betracht gelassen, dass ihre Konzentration, welche sich aus der Sättigungskonzentration der Kohlensäure $3 \cdot 10^{-2}$-norm. und ihrer Dissociationskonstante $3 \cdot 10^{-7}$ zu:

$$C_{H^{\cdot}} = \sqrt{9 \cdot 10^{-9}} = 9 \cdot 5 \, . \, 10^{-5}$$

berechnet[1]), nach den Daten der Tabelle 1 nur einen Farbenumschlag, der zwischen Orange und Tieforange liegt, hervorrufen konnte — gerade die Farbe, welche man bei einer mit Kohlensäure gesättigten wässerigen Methylorangelösung beobachtet. In einer mit Kohlensäure gesättigten Neutralsalzlösung wird aber die Farbe des Methylorange tief rosa, was auf eine Wasserstoffionenkonzentration, die bedeutend über $4 \cdot 10^{-4}$ liegt, hinweist.

In einem von meinen frühern Versuchen wurde die Rosafärbung des Methylorange in einer Natriumchloridlösung bei einer Kohlensäurekonzentration von $5 \cdot 10^{-4}$-norm.[2]), also einer Wasserstoffionenkonzentration (bzw. Salzsäurekonzentration) von:

$$C_{H^{\cdot}} = \sqrt{15 \cdot 10^{-11}} = 1 \cdot 4 \, . \, 10^{-5}.$$

---

[1]) Vgl. S. 272, Formel (7).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 421 (1907).

Nach den Daten der Tabelle 1 konnte bei dieser Lösung kein Farbenumschlag wahrgenommen werden, sie sollte gelb bleiben. Ihre Rosafärbung muss also nur den durch Neutralsalzwirkung entstandenen Wasserstoffionen zugeschrieben werden. Ich glaube, dass dieses eklatante Beispiel in einfachster und anschaulichster Weise Herrn Veleys Theorie widerlegt.

Es wurde von mir in meinen frühern Abhandlungen ein sehr eigenartiges Verhalten von Methylorange gegen Sulfationen bemerkt, nämlich änderte die Kohlensäure in Natrium- und Kaliumsulfatlösungen die Farbe des Methylorange gar nicht, die letztere blieb gelb. Die Sulfationen scheinen also einen der Neutralsalzwirkung ganz umgekehrten Einfluss auszuüben; da aber durch eine andere von Methylorange unabhängige Methode[1]) nachgewiesen wurde, dass den Sulfaten eine Neutralsalzwirkung von derselben Grössenordnung als andern Neutralsalzen zukommt, und da weiter die Hydrolyse ausgeschlossen wurde, so habe ich angenommen, dass die Sulfationen den Dissociationszustand des Methylorange in der Weise verändern, das seine Empfindlichkeit gegen Wasserstoffionen verringert wird. In diesem ganz auffallenden Verhalten sieht aber Herr Veley nichts besonderes und versucht, es durch das Massenwirkungsgesetz zu erläutern. Um zu zeigen, dass es sich hier um etwas ganz Verschiedenes handelt, habe ich die Salzsäurekonzentrationen ermittelt, welche notwendig sind, um denselben Farbenton des Methylorange in rein wässeriger und 1-norm. Kaliumsulfatlösungen hervorzurufen und gefunden, dass meine Annahme sich vortrefflich bewährt. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3.

	Methyl-orangekonzentration	Wässerige Lösung	$^1/_2\,K_2SO_4$-Lösung		$\frac{C_{K_2SO_4}}{C_w}$	Farbenton der Lösung
		HCl-Konzentration		$^1/_2\,K_2SO_4$-Konzentr.		
		C_w	$C_{K_2SO_4}$			
1	$7{\cdot}8 \,.\, 10^{-6}$	$6{\cdot}5 \,.\, 10^{-5}$	$4 \,.\, 10^{-4}$	0·9	6·15	Orange
2	$7{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$	$13{\cdot}2 \,.\, 10^{-5}$	$8{\cdot}4 \,.\, 10^{-4}$	0·86	6·36	Orangerosa
3	$7{\cdot}2 \,.\, 10^{-6}$	$23{\cdot}2 \,.\, 10^{-5}$	$14{\cdot}2 \,.\, 10^{-4}$	0·82	6·12	Orangerosa!
4	$6{\cdot}8 \,.\, 10^{-6}$	$36{\cdot}6 \,.\, 10^{-5}$	$23{\cdot}7 \,.\, 10^{-4}$	0·77	6·47	Rosa
5	$6{\cdot}2 \,.\, 10^{-6}$	$54{\cdot}3 \,.\, 10^{-5}$	$34{\cdot}4 \,.\, 10^{-4}$	0·70	6·33	Rosa!
				Mittel	**6·28**	

Wie man sieht, sind die Salzsäurekonzentrationen, die denselben Farbenton hervorrufen, von ganz verschiedener Grössenordnung in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 428 (1908).

Kaliumsulfatlösung als im Wasser, und nämlich sind sie im Mittel in der Sulfatlösung 6·28 mal stärker! Für die Erzeugung des orangen Farbentons z. B. wird in der Sulfatlösung dieselbe Salzsäurekonzentration verlangt, $4 \cdot 10^{-4}$-norm., welche in wässeriger Lösung eine nette Rosafärbung hervorruft. Infolge dessen sollten die respektiven Methylorangelösungen mit Salzsäure von verschiedener Konzentration titriert werden, die wässerige mit $2 \cdot 10^{-3}$, die sulfathaltige mit $1 \cdot 5 . 10^{-2}$-norm.

Durch diese Versuchsreihe glaube ich, ganz bestimmt bewiesen zu haben, dass die Empfindlichkeit des Methylorange durch die Sulfationen im höchsten Grade verringert wird. Man kann sich auch leicht überzeugen, dass dieses eigentümliche Verhalten durch die Hydrolyse des Kaliumsulfates nicht interpretiert werden kann, weil in diesem Falle, sollten in seiner Lösung nach der Erreichung des ersten Farbentons, der auf einen Überschuss an Wasserstoffionen hinweisen würde, weitere Salzsäurezusätze denselben Farbeneffekt als im Wasser erzeugen. Endlich gibt die Sulfatlösung mit Phenolphtaleïn versetzt keine rote Färbung, welche Reaktion die Möglichkeit der Hydrolyse vollständig ausschliesst.

Man kann auch nicht, wie Herr Veley meint, die Wechselwirkung zwischen Salzsäure und Kaliumsulfat als die Ursache dieses eigentümlichen Verhaltens betrachten, weil die Dissociationszustände der Salzsäure und Schwefelsäure einerseits und der Chloride und Sulfate anderseits so nahe aneinander in so breiten Konzentrationsintervallen liegen, dass jede beträchtliche Gleichgewichtsverschiebung, bzw. Ionenzahlverminderung im Systeme $HCl + K_2SO_4$ ausgeschlossen erscheint. Man soll weiter nicht vergessen, dass die Verminderung der Empfindlichkeit des Methylorange in Gegenwart von Sulfationen nicht nur bei Salzsäure, aber auch bei Kohlensäure beobachtet wurde, erwies sich also vom Dissociationszustande angewandter Säuren unabhängig.

Aus diesem Tatsachenmaterial muss man schliessen, dass zwischen Methylorange, der eine Sulfogruppe enthält, und den Sulfationen eine Wechselwirkung stattfindet, dessen Charakter noch nicht näher angegeben werden kann. Diese Wechselwirkung verursacht auch gewiss die Abweichungen, welche nach Herrn Veley, die Schwefelsäure im Vergleiche zu andern Säuren, in ihrem Verhalten gegen Methylorange aufweist.

Was die Nitrate betrifft, so habe ich ihr Verhalten ganz normal gefunden und auf die experimentellen Schwierigkeiten, vor welchen Herr Veley warnt, nicht gestossen. Auf Baryumchlorid können wegen seiner Hydrolyse Herrn Veleys Erwägungen auf keine Weise ange-

wendet werden. Sein Verhalten findet man in meiner zweiten Mitteilung[1]) erläutert.

Ich beabsichtige, alle diese Verhältnisse und überhaupt die Wechselwirkung zwischen Methylorange und Neutralsalzen eingehender zu untersuchen, um die Methylorangemethode zur präzisen und einwandsfreien Messung der Neutralsalzwirkung verwerten zu können. Jedenfalls aus den bis jetzt erlangten Resultaten kann man schliessen, dass ausser den Sulfaten alle andern Neutralsalze die Empfindlichkeit des Methylorange gegen Wasserstoffionen kaum verändern und sich zu dem Studium der Neutralsalzwirkung vortrefflich eignen.

Allgemeines über Neutralsalzwirkung.

Ich möchte an dieser Stelle die wichtigsten Momente, die zur Begründung des Begriffes der Neutralsalzwirkung führen, sowie die Resultate meiner Untersuchungen in diesem Gebiete zusammenfassen.

Unter Neutralsalzwirkung versteht man die Ursache der Abweichung der starken Elektrolyte, sowie der schwachen Elektrolyte in Gegenwart von starken vom Massenwirkungsgesetze. Sie kann als die ionisierende Wirkung, welche die Ionen auf neutrale ionenliefernde Molekeln ausüben, betrachtet werden. Diese Wirkung wird auf alle undissociierte Molekeln ausgeübt, unabhängig davon, ob sie das wirkende Ion enthalten oder nicht. In dieser Weise werden z. B. die Ionen von Chlornatrium auf undissociierte Molekeln von Chlornatrium selbst, sowie auf die Molekeln einer schwachen Säure oder Base dissociierend wirken. Infolgedessen wird man in Lösungen von starken Elektrolyten mehr Ionen, als dem Massenwirkungsgesetze entsprechen sollte, finden. Die Rudolphi-van't Hoffsche Formel liefert das Mass dieser Wirkung und zeigt in folgender Fassung geschrieben:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k\sqrt{\frac{\alpha}{v}},$$

wo k eine Konstante darstellt, dass für starke Elektrolyten die Ostwaldsche Dissociationskonstante $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ proportional der Quadratwurzel aus der Ionenkonzentration wächst. Diese merkwürdige empirische Regel hat bis jetzt noch keine physikalische Interpretation bekommen, stellt jedenfalls fest, dass das, was wir Neutralsalzwirkung nennen, mit der Konzentration zunimmt.

Ganz unabhängig von Rudolphi und van't Hoff haben Jahn und Nernst theoretisch eine Formel, die der Neutralsalzwirkung Rech-

[1]) Loc. cit. 426.

nung trägt, aufgestellt. Während aber einerseits die Rudolphi-van't Hoffsche Formel keinen Anhaltspunkt mit der Theorie bildet, bleibt anderseits die Jahnsche Formel[1]) der experimentellen Prüfung fast unzugänglich, und deswegen scheint es jetzt hoffnungslos, die Gesetze der Neutralsalzwirkung ohne weitere theoretische Analyse aus dem Verhalten der Neutralsalze herleiten zu wollen.

Die andere Seite des Problems, die auf den ersten Anblick noch komplizierter erscheint — nämlich die Änderung der Dissociationskonstante von schwachen Säuren und Basen in Gegenwart von starken Elektrolyten — wurde schon längst von Arrhenius beobachtet und der Neutralsalzwirkung zugeschrieben. Es soll hier betont werden, dass in seiner Elektrochemie[2]), die in 1901, also wo noch so wenig über die Frage bekannt wurde, erschien, das Wesen und die Rolle der Neutralsalzwirkung in ein paar Zeilen so klar aufgefasst und dargestellt ist, dass man die Intuition und Schlusskraft des Schöpfers der Theorie der elektrolytischen Dissociation bewundern muss.

Mir ist es gelungen, diesen scheinbar verwickelten Fall von Wechselwirkung zwischen einem starken und schwachen Elektrolyten sehr einfach theoretisch wie experimentell zu behandeln und aus seiner Betrachtung einige Gesetzmässigkeiten im Gebiete der Neutralsalzwirkung aufzustellen.

Es wurde festgestellt, dass die Neutralsalzwirkung sich als eine ausgeprägte Ioneneigenschaft bewährt. Natriumionen haben sich wirksamer als Kaliumionen im Verhältnis 1·5:1 aufgewiesen. Die Anionen zeigen auch additive Eigenschaften, ihre Wirkungskoeffizienten variieren aber in engern Grenzen und konnten wegen Mangel an experimentellem Material nicht mit derselben Genauigkeit als diejenige der Kationen ermittelt werden. Dies wird selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass jedes Kation in Verbindung mit sechs Anionen (Cl, Br, J, ClO_3, NO_3, $^1/_2 SO_4$), während jedes Anion mit nur zwei Kationen (Na, K) untersucht werden konnte. Alle andern Kationen, auch Lithium, wurden wegen der Hydrolyse ausgeschlossen; es bleiben noch Rubidium und Cäsium, welche ich nach Ausbildung einer genauern Methode untersuchen will. Jedenfalls auf Grund der ausgeführten Versuche kann man vermuten, dass die Neutralsalzwirkung im Zusammenhange mit der Ionenbeweglichkeit steht und sich derjenigen umgekehrt proportional ändert.

Die geeignetste Methode der Untersuchung der Neutralsalzwirkung

[1]) Vgl. meine Mitteilung. Zeitschr. f. phys. Chemie **63**, 431 (1908).

[2]) Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie, S. 158 (1901)

besteht in der Messung der Wasserstoff-, resp. Hydroxylionenkonzentration von schwachen Säuren und Basen in Gegenwart von Neutralsalzen, die kein gemeinschaftliches Ion mit ihnen enthalten. Die Leitfähigkeitsmethode, dessen Anwendung vom theoretischen Standpunkt streitig erscheint, wird hier aus praktischem Grunde vollständig ausgeschlossen. Die Konzentrationsmessung von Wasserstoff- und Hydroxylionen mittels ihrer katalytischen Wirkung kann hier nicht angewendet werden, da diejenige nicht nur von der Zahl, aber auch von der Beweglichkeit entsprechender Ionen, resp. von der innern Reibung der Lösung abhängt, und diese wird durch Hinzufügung von Neutralsalzen stark geändert; dasselbe gilt für die Leitfähigkeitsmethode, und im allgemeinen muss man auf alle Methoden, die die Beweglichkeit der Ionen enthalten, verzichten, und man ist ausschliesslich auf Untersuchung von Gleichgewichtszuständen, die von der Geschwindigkeit nicht abhängen, verwiesen. Diese aber aufzusuchen und auszuwerten, bildet eine schwere Aufgabe, und da liegt der Grund, warum die Erscheinungen der Neutralsalzwirkung solange dem Forschungsgeiste widerstanden.

Auf beide von mir mitgeteilte Methoden der Untersuchung dieser Erscheinung bin ich zufällig gekommen, und bis jetzt kann ich keine andere ersinnen, welche mehr Vorteile darbieten würde. Obgleich es eine Anzahl von Erscheinungen gibt, wo sich die Neutralsalzwirkung äussert, wie z. B. die Verteilung einer schwachen Säure oder Base zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Phasen, von welchen eine eine Salzlösung ist, jedenfalls wird in ihnen der Neutralsalzwirkungseffekt immer von so viel andern maskiert, dass er kaum in voller Reinheit zum Vorschein gelangt.

Die thermodynamische Theorie der Neutralsalzwirkung gestattet auch nicht, tiefer in die Analyse der Erscheinung einzudringen; sie kann gewiss nicht mehr geben, als zu ihrer Begründung angenommen wurde, nämlich, dass zwischen den Ionen und nichtdissociierten Molekeln eine Wechselwirkung stattfindet; deswegen kann sie leider bei der Behandlung des experimentellen Materials keine bedeutende Dienste leisten, und wenn man Näheres über Neutralsalzwirkung und ihre Abhängigkeit von der chemischen Natur der Ionen erfahren will, so ist man ausschliesslich auf das Experiment, d. i. auf die Erforschung zweckmässig ausgewählten Gleichgewichtszustandes verwiesen.

Kiew, Februar 1910,
Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

Gleichgewicht im System Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und Wasser bei 30°.

Von

G. C. A. van Dorp.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 10.)

Es interessierte mich, das Gleichgewichtssystem von Schwefelsäure, Ammoniumsulfat, Lithiumsulfat und Wasser kennen zu lernen. Weil die Untersuchung eines dergleichen Systems von vier Komponenten sehr langwierig ist, beschränkte ich mich vorläufig auf eine Temperatur, nämlich 30°. Mit dem Drucke beschäftigte ich mich nicht. Als Vorbereitung war es angewiesen, die aus diesen vier Komponenten darstellbaren Systeme von drei Komponenten erst kennen zu lernen: so auch das System Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und Wasser, wozu die Komponenten in verschiedenen Verhältnissen bei 30° geschüttelt wurden. Alsdann wurde nach dem Einsinken die überstehende Lösung abgenommen und analysiert, sowie auch der Rest. Die Bestimmung der freien Schwefelsäure geschah durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge, anfangs mit Lakmoid, später mit Methylorange als Indikator. Das Ammoniumsulfat wurde berechnet aus dem mittels Natronlauge überdestillierten Ammoniak, welches in $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure aufgefangen wurde, und mit Natronlauge zurücktitriert. Es war die Stärke der Schwefelsäure mittels $BaSO_4$ bestimmt und mit getrockneter Oxalsäure kontrolliert.

Die Analysenresultate wurden in das vom Herrn Prof. Schreinemakers angegebene Dreieck eingetragen, und nach der Restmethode in der Figur das feste Salz, welches mit der Lösung im Gleichgewichte ist, bestimmt.

Die gefundenen Analysenresultate finden sich in der beigegebenen Tabelle, indem die skizzierte Figur die schematische Darstellung wiedergibt. Im Punkte Wasser ist alles Wasser, in Ammoniumsulfat alles Ammoniumsulfat, in Schwefelsäure alles Schwefelsäure. Der Punkt *B* gibt die Löslichkeit von Ammoniumsulfat in Wasser an (bereits von Herrn Cocheret bestimmt). Punkt *C* gibt die Löslichkeit von Am-

moniumsulfat in absoluter Schwefelsäure an; die Bestimmung der Gleichgewichte in dieser sowie in sehr konzentrierter Schwefelsäure verursacht einige Schwierigkeit, sowohl wegen der starken Hygroskopizität, wie noch mehr wegen der geringen Differenz im spezifischen Gewichte zwischen Lösung und fester Substanz, wodurch eine Scheidung von Flüssigkeit und Rest schwierig war.

Zusammensetzung im System Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und Wasser in Gewichtsprozenten bei 30°.

	der Lösung			des Restes		
	% H_2SO_4	% $(NH_4)_2SO_4$	% H_2O	% H_2SO_4	% $(NH_4)_2SO_4$	fester Stoff
1.	10·63	43·59	45·79	3·84	79·8	$(NH_4)_2SO_4$
2.	10·70	43·25	46·05	4·69	75·2	„
3.	13·18	44·1	42·72	7·08	77·91	„ und
4.	16·67	42·06	41·27	17·69	60·7	$[(NH_4)_2SO_4]_3H_2SO_4$
5.	25·82	41·15	33·03	23·07	57·	„
6.	27·33	41·16	31·51			„
+ 7.	32·32	44·63	22·26	29·94	51·55	„
8.	33·12	45·50	21·83	30·1	54·17	„
9.	33·84	45·52	20·64	32·27	54·26	$(NH_4)HSO_4$
+ 10.	33·96	45·31	20·73	36·77	48·87	„
11.	38·51	35·37	26·12	40·2	44·62	„
12.	42·12	30·1	27·78			„
13.	45·8	24·88	29·32			„
14.	45·77	24·3	29·93	44·37	39·33	„
15.	56·55	16·98	26·37	49·95	36·62	„
16.	62·43	20·41	17·16	54·9	34·8	„
+ 17.	62·46	24·4	13·14			„
18.	63·12	24·2	12·68			„
19.	62·57	27·67	9·76			„
20.	62·83	29·75	8·42	59·87	33·88	„
+ 21.	62·56	30·26	7·28	60·18	34·22	„
22.	62·67	31·86	5·47	58·3	37	„
23.	62·59	33·7	3·71			„
+ 24.	61·63	36·75	1·72			„
+ 25.	62·23	36·95	0·82	60·12	39	„

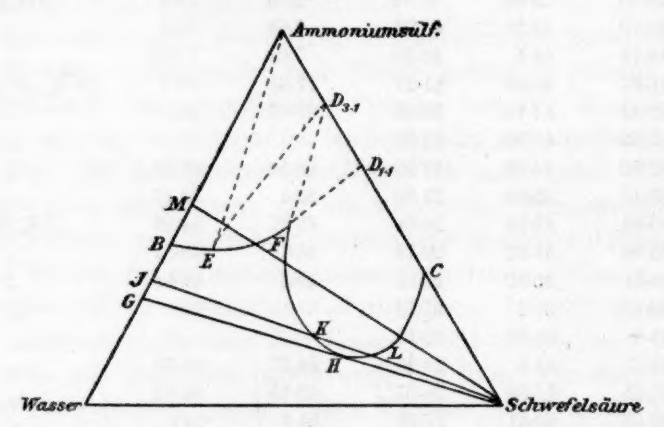
Die mit + bezeichneten Analysen verdanke ich Herrn J. Rodenburg.

Wo zwei stimmende Analysen einer Probe dazu berechtigten, habe ich die zweite Dezimale noch angegeben. Es ist aber nicht bestimmt, in wieweit die ganze Arbeit genau ist, dies wird auch nicht der ganzen Linie entlang gleich sein, sondern stark abhängen von der Änderung der Löslichkeit in Beziehung zur Temperatur, und die Genauigkeit des Thermostaten, sowie auch abhängen von der Schnelligkeit,

mit welcher sich das Gleichgewicht einstellt. Im Durchschnitt scheint mir eine absolute Genauigkeit (mein Thermometer als gut gerechnet) von etwa 0·2 °/₀ erreicht. Die Regelmässigkeit der Bestimmungen 18, 19, 20, 21 und 22 liesse eine grössere Genauigkeit erwarten; man betrachte aber auch 9 und 10, wo die Zahlen für die Lösung gleich sein sollten, falls nicht ein kleines Intervall von Mischkristallen vorliege.

Bei der untersuchten Temperatur treten als feste Phasen auf $(NH_4)_2SO_4$; $[(NH_4)_2SO_4]_3H_2SO_4 = D_{3\cdot 1}$; $(NH_4)HSO_4$ oder, wenn man will, $(NH_4)_2SO_4H_2SO_4 = D_{1\cdot 1}$.

Betrachten wir jetzt die mittels dieser Tabelle ausgeführte Zeichnung, wovon eine Skizze hier beigegeben.



Auf dem Zweige BE sind die Lösungen im Gleichgewichte mit festem $(NH_4)_2SO_4$; auf dem Zweige EF mit dem sauren Salze $D_{3\cdot 1}$; auf dem Zweige FC mit dem sauren Salze $D_{1\cdot 1}$. Dieser letzte Zweig geht vom Punkte F sehr steil hinunter, ein Geringes mehr an Schwefelsäure verringert auf dem ersten Teile die Löslichkeit des Ammoniumsulfats stark, indem im zweiten Teile der Zweig wieder sehr stark steigt. Weil es also möglich ist, von W und S aus Gerade zu ziehen, welche den Zweig FC an zwei Stellen schneiden, kann man im voraus sagen, dass es möglich ist, sich sowohl Lösungen herzustellen, welche bei Wasserzusatz als solche, welche bei Schwefelsäurezusatz einen Niederschlag vom Salze $D_{1\cdot 1}$ geben. Betrachten wir diese Sache einmal näher, legen wir die Tangente GHS an die Kurve FC, und drehen wir diese Linie um S von G nach B, bis zum Beispiel im Stande JS. Der Punkt J gibt eine ungesättigte Lösung an von Ammoniumsulfat in Wasser; fügt man zu dieser Schwefelsäure hinzu, so bewegt man sich der Linie JS entlang nach S hin, man behält bis zum Punkte K

eine ungesättigte Lösung (von Ammoniumsulfat, Schwefelsäure und Wasser). Fügt man jetzt noch Schwefelsäure hinzu, so durchläuft der Komplex die Linie JS in dem Gebiet der mit $D_{1\cdot 1}$ übersättigten Lösungen. Es wird also von K an bei weiterem Schwefelsäurezusatze die Lösung festes $D_{1\cdot 1}$ abscheiden, so dass sie die Kurve KHL durchläuft. Bei H fängt das Salz wieder an, sich zu lösen. Im Punkte L ist alles wieder gelöst und bleibt so bei weiterem Schwefelsäurezusatz. Das Gleiche zeigen bei Schwefelsäurezusatz alle Lösungen zwischen G und B. Der letzte Punkt gibt die gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat in Wasser an. Wir geben jetzt J eine solche Lage, dass JS Kurve BE durchschneidet. J stellt nun einen Komplex von festem $(NH)_2SO_4$ und B dar. Fügt man H_2SO_4 hinzu, dann löst sich das $(NH_4)_2SO_4$, und es entsteht eine ungesättigte Lösung, woraus sich später wieder $D_{1\cdot 1}$ abscheidet, um zuletzt wieder in Lösung zu gehen. Wir drehen nun die Linie JS in die Lage MS, so dass sie Kurve EF schneidet. Bei H_2SO_4-Zusatz löst alsdann der Bodenkörper $(NH_4)_2SO_4$ sich erst teilweise, um bei einer vom Punkte F angegebenen Lösung, sich nach und nach in $D_{3\cdot 1}$ umzusetzen, welches sich jetzt wieder löst; es entsteht eine ungesättigte Lösung, woraus sich später wieder $D_{3\cdot 1}$ abscheidet, um zuletzt wieder in Lösung zu gehen. Dreht man die Kurve noch weiter, so dass sie allein Kurve FC schneidet, so stellt J wieder einen Komplex von $(NH_4)_2SO_4$ dar. Bei Schwefelsäurezusatz löst erst der Bodenkörper sich teilweise, setzt sich nachher in $D_{3\cdot 1}$ um, welches sich sodann teilweise löst, um sich nachher wieder in $D_{1\cdot 1}$ umzusetzen, welches sich nachher wieder löst.

Ein ähnliches Spiel kann man treiben, wenn man einem System von Ammoniumsulfat und Schwefelsäure Wasser zusetzt. Ich bin bei meiner Arbeit denn auch häufig der Erscheinung begegnet, dass mittels Wasser oder Schwefelsäure gewisse Lösungen einen Niederschlag deponierten.

Aus meinen Daten und einer guten graphischen Darstellung leuchtet noch mehr ein: dass es möglich ist, Lösungen von Ammoniumsulfat in Schwefelsäure und Wasser darzustellen, welche auf Zusatz von wenig Ammoniumsulfat $D_{1\cdot 1}$ ausfallen, mit mehr Ammoniumsulfat wieder ganz in Lösung gehen, bis sich zuletzt $D_{3\cdot 1}$ niederschlägt. Dies habe ich aber praktisch nicht verfolgt. Es ergibt sich nämlich, dass man durch A eine die Kurve FHC zwischen F und H berührende Tangente legen kann. Es folgt dies auch aus der Tabelle, denn berechnet man das Verhältnis $H_2SO_4 : H_2O$ für verschiedene Punkte der Kurve (Nr. 10, 11, 12, 13, 14), dann findet man, dass von F

aus dieses Verhältniss erst kleiner wird, um nachher wieder zu steigen.

Hieraus folgt nun, dass es möglich ist, Lösungen zu erhalten, welche bei Ammoniumsulfatzusatz erst $D_{1\cdot 1}$ abscheiden und nachher wieder homogen werden; danach folgt Bildung von $D_{3\cdot 1}$.

Für die ganze wohlwollende Hilfe in der Zeit, wo mein eigenes Laboratorium nicht fertig war, und auch für sein späteres Interesse an dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Schreinemakers bestens.

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium der Universität.
Katwyk a/Zee, Chem. Laboratorium „Katwyk".

Gleichgewichte im System Schwefelsäure, Lithiumsulfat und Wasser bei 30°.

Von

G. C. A. van Dorp.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 10.)

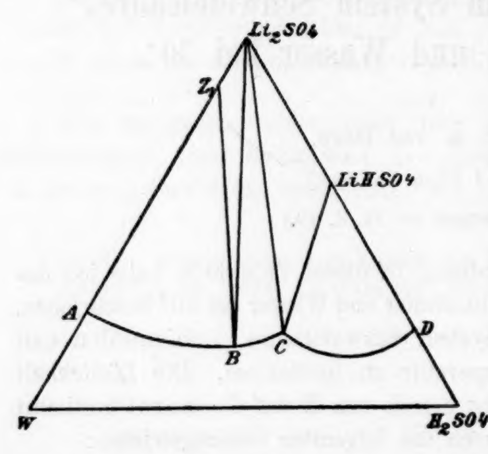
In meiner vorigen Abhandlung in dieser Zeitschrift habe ich das System Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und Wasser bei 30° beschrieben. Nach diesem blieb mir das System Schwefelsäure, Lithiumsulfat und Wasser bei der gleichen Temperatur zu bestimmen. Die Löslichkeit des Lithiumsulfats in Wasser ist bereits von Herrn Cocheret bestimmt zu 35·85 %. Ich bestimmte noch die folgenden Gleichgewichte:

Zusammensetzung im System Schwefelsäure, Lithiumsulfat und Wasser in Gewichtsprozenten bei 30°.

	der Lösung		des Restes		
	% H_2SO_4	% Li_2SO_4	% H_2SO_4	% Li_2SO_4	fester Stoff
1.	5·05	22·74	2·14	61·78	$Li_2SO_4.H_2O$
2.	12·23	20·45	5·6	56·35	„
3.	15·37	19·11	6·49	58·2	„
4.	16·60	19·10			„
5.	32·7	13·37	13·3	56·2	„
6.	36·9	11·90	15·14	54·9	„
7.	42·98	10·57	16·23	56·98	„
8.	48·00	10·20	26·70	43·82	„
9.	52·72	11·44	29·02	44·77	„
10.	54·54	12·92	31·20	44·5	„
11.	55·08	13·69	28·55	54·7	Li_2SO_4
12.	56·3	13·87	36·	44·18	„
13.	61·46	17·1			„
14.	61·82	17·0	34·95	53·24	„
15.	62·14	17·97	35·26	53·3	„
16.	62·49	18·89	47·81	42·	$Li_2SO_4.H_2SO_4$
17.	65·7	16·55	58·78	29·6	„
18.	69·4	13·75	63·14	24·7	„
19.	77·3	11·31	68·39	23·24	„
20.	78·23	11·64			„
21.	81·2	13·28	64·96	31·5	„
22.	81·7	13·85			„
23.	82·3	15·5			„
+ 24.	83·43	15·65	78·2	21·8	„

Die mit + bezeichnete Analyse verdanke ich Herrn J. Rodenburg.

Wenn wir diese Daten nach der bekannten Restmethode interpretieren, sehen wir, dass die Lösungen 1—10 mit $Li_2SO_4.H_2O$, die Lösungen 11—15 mit wasserfreiem Li_2SO_4 und die Lösungen 16—24 mit $Li_2SO_4.H_2SO_4$ oder $LiHSO_4$ gesättigt sind. Wenn man diese Daten in eine graphische Darstellung einträgt, dann erhält man Fig. 1, in welcher Kurve AB die mit $Z_1 = Li_2SO_4.H_2O$, Kurve BC die mit Li_2SO_4, und Kurve CD die mit $LiHSO_4$ gesättigte Lösungen darstellt.



Es fällt dabei auf, dass der Übergang von mit Z_1 in mit Li_2SO_4 gesättigte Lösungen in der Figur fast unmerklich ist. Die weiter aus dieser Figur graphisch abzuleitenden Folgerungen überlasse ich dem Leser.

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium der Universität.
Katwyk a/Zee, Chem. Laboratorium „Katwyk“.

Simultane Reaktionskinetik des Diazoessigesters.

Von

Hilary Lachs.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 2. 10.)

Inhalt:

I. Qualitative Charakterisierung.

1. Falsche Gleichgewichte.

Einfluss des Anions einer starken Säure.

Die Bildung der Doppelester der Glykolsäure ist unter Umständen, wie sie H. W. Fraenkel[1]) zum ersten Male beobachtet hat, von einer Erscheinung begleitet, die sehr an „falsche Gleichgewichte" erinnert. Gibt man nämlich zu gleich konzentrierten Lösungen von Diazoessigester äquivalente Mengen verschiedener Salze, wie $NaNO_3$, Na_2SO_4 und $NaCl$ zu und lässt die Reaktion unter dem Einflusse von Salpetersäure sich abspielen, so tritt noch lange vor der vollständigen Zersetzung des Diazoessigesters — wie es die gelbe Farbe der Lösung zeigt — ein Zustand ein, wo sich, experimentell gesprochen, kein Stickstoff mehr entwickelt. Fügt man aber nochmals eine bestimmte Menge Salpetersäure zu, so wird sich, nachdem von neuem Stickstoff aus den gegebenen Lösungen entwichen ist, wieder ein Ruhezustand einstellen, der bei den hier verschiedenen Lösungen mit verschiedener Geschwindigkeit zustande kommt. Und zwar ist scheinbar die Art des zugefügten Salzes massgebend für die Schnelligkeit, mit der sich

[1]) Chemische Kinetik des Diazoessigesters. Dissertation. Heidelberg (1906); Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 220 (1907).

der beobachtete Zustand einstellt: am langsamsten geschieht dies in Lösungen, wo sich das Salz $NaNO_3$, am raschesten da, wo sich $NaCl$ befindet, und mit ungefähr mittlerer Geschwindigkeit wird der scheinbare Ruhezustand in Lösungen von Na_2SO_4 erreicht.

Diese Erscheinung der „falschen Gleichgewichte" beruht auf nichts anderm als auf dem schon mehrmals besprochenen[1]) Verschwinden der Säure, des Katalysators, welcher in Gegenwart des Anions NO_3' langsam, aber in Gegenwart von Cl' sehr rasch verschwindet, wobei sich Doppelester bildet.

Die folgenden Zahlen sollen die Tatsachen illustrieren. Die Zeit t ist in Minuten, das entwickelte N_2-Gas in Kubikzentimetern angegeben.

Es wurde bei 15° in 50-gewichtsprozentigem Äthylalkohol mit ca. 0·31 Mol Diazoessigester im Liter gearbeitet. Die Konzentrationsverhältnisse waren nämlich so gewählt, dass bei vollständiger Zersetzung des Diazoessigesters sich bei 0° und 760 mm Druck ca. 180 ccm Stickstoff entwickeln müssen (in 26 ccm Lösung — soviel ccm Flüssigkeit enthielt eben das Reaktionsgemisch — waren ca. 0·92 g Diazoessigester). Als Säure diente hier Salpetersäure.

$^1/_2$. 0·0137 Mol HNO_3 im Liter.

Versuch 107. Ohne KNO_3.		Versuch 106. $^1/_2$. 0·0137 KNO_3 im Liter.	
t	N_2	t	N_2
5 Min.	4·58 ccm	5 Min.	4·58 ccm
20	17·02	10	9·34
35	29·56	30	25·02
65	49·20	60	43·87
95	65·10	70	75·16
110	72·30	100	84·30
End.	178·80	End.	178·30

Versuch 157. 9 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.		Versuch 158. 18 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.	
t	N_2	t	N_2
5	5·70	5	5·89
10	9·88	11	11·50
20	18·05	17	15·39
26	21·56	23	18·24
34	26·69	31	21·37
42	30·49	End.	28·50
End.	53·29		

[1]) H. W. Fraenkel loc. cit.; G. Bredig u. P. F. Ripley, Berichte d. d. chem. Ges. **40**, 4015; B. Holmberg, ebenda **41**, 1341 (1908); H. Lachs, Adiabat. u. simult. Reaktionskinetik d. Diazoessigesters, Verhandl. d. Naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg (1910).

0·0137 Mol HNO_3 im Liter.

Versuch 113.

Ohne KNO_3.

t	N_2
5	8·84
10	17·30
20	33·57
30	47·49
50	69·68
70	87·46
End.	180·60

Versuch 94.

0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
5	9·43
10	17·92
20	33·11
33	49·72
54	70·00
110	104·30
End.	180·60

Versuch 114.

3 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
5	10·08
10	19·03
20	33·82
50	62·74
70	75·36
110	92·98
End.	146·20

Versuch 116.

6 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
10	19·00
35	48·91
55	62·68
75	71·70
95	78·25
115	82·81
End.	99·80

Versuch 118.

9 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
5	10·83
10	19·75
15	27·16
25	38·28
40	50·14
60	60·30
End.	79·68

Versuch 122.

12 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
5	11·50
10	20·73
30	42·59
40	48·87
80	60·56
110	63·98
End.	68·83

Versuch 156.

18 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
4	10·73
9	20·71
13	26·88
20	34·20
26	39·61
30	41·90
End.	55·85

2.0.0137 Mol HNO_3 im Liter.

Versuch 134.
Ohne KNO_3.

t	N_2
5	17·92
10	35·17
15	50·83
20	64·72
25	76·42
50	117·90
End.	181·70

Versuch 125.
6.0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
5	22·59
10	39·67
20	65·30
30	83·71
40	97·28
60	116·30
End.	181·00

Versuch 130.
12 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
5	21·81
10	38·90
20	61·14
30	79·30
40	90·80
60	98·00
End.	133·20

Versuch 132.
18 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
5	23·08
10	40·24
25	68·47
33	77·66
44	86·20
52	90·42
End.	108·20

3 . 0·0137 HNO_3 Mol im Liter.

Versuch 105.
ohne KNO_3.

t	N_2
5	26·89
10	52·16
20	85·26
30	108·10
40	125·80
50	135·30
End.	181·40

Versuch 104.
3 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
10	53·58
20	86·52
30	108·40
40	124·10
50	136·40
End.	181·40

Versuch 155.
18 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

t	N_2
3	24·48
11	65·95
16	80·66
21	92·81
25	100·30
35	113·60
End.	160·60

Wir entnehmen aus den eben angegebenen Versuchen, dass die Menge des entwickelten Stickstoffes um so kleiner wird, je grösser,

unter sonst gleichen Bedingungen, die Konzentration des zugefügten Salzes KNO_3 ist.

Noch viel deutlicher ausgeprägt ist aber dieselbe, auch bei 15° beobachtete Erscheinung, wenn wir als Salz KCl und als katalysierende Säure HCl gebrauchen. Die 50gewichtsprozentig-äthylalkoholische Lösung enthielt in diesem Falle ca. 0·16 Mol Diazoessigester im Liter Reaktionsgemisch. Die Konzentrationsverhältnisse waren die, dass eventuell bei vollständiger Zersetzung des Diazoessigesters sich (gemessen bei 0° und 760 mm Druck) ca. 93 ccm Stickstoff hätten entwickeln müssen (in den 26 ccm Reaktionsgemisch befand sich ca. 0·45 g Diazoessigester).

0·0131 Mol HCl im Liter.

Versuch 164. ohne KCl.

t	N_2
5 Min.	4·73 ccm
11	10·32
20	16·09
30	22·62
45	29·15
90	42·78
End.	93·00

Versuch 185. $^3/_2$. 0·0131 Mol KCl in Liter.

t	N_2
5 Min.	5·25 ccm
10	9·07
20	15·46
30	19·95
45	24·15
60	26·53
End.	31·87

Versuch 176. 3 . 0·0131 Mol KCl im Liter.

t	N_2
4	4·77
9	9·55
14	12·98
20	15·94
24	17·18
30	18·90
End.	23·86

2 . 0·0131 Mol HCl im Liter.

Versuch 170. ohne KCl.

t	N_2
5	10·41
10	18·42
17	27·64
27	36·91
37	43·73
50	66·72
End.	93·50

Versuch 187. $^3/_2$. 0·0131 Mol KCl im Liter.

t	N_2
5	10·60
10	18·14
15	24·15
20	28·64
35	37·99
50	43·53
End.	57·46

Versuch 178.

3 . 0·0131 Mol *KCl* im Liter.

t	N_2
5	10·99
10	19·15
15	23·98
25	31·33
42	37·35
50	38·98
End.	44·23

Auch diese Zahlen illustrieren uns, wie die vorigen, dieselben Tatsachen. Die Menge des entwickelten Stickstoffes ist nämlich auch hier um so kleiner, je grösser die Konzentration des Salzes *KCl* ist.

Beachten wir aber, dass die Entwicklung von Stickstoff durch die katalysierende Wirkung des $H^{\cdot}$ beschleunigt wird, so können wir schliessen, dass, gleichgültig ob sich NO_3' oder Cl' in der Lösung befindet, durch Zusatz eines solchen Anions die katalytische Wirkung des $H^{\cdot}$ deshalb scheinbar geschwächt wird, weil die betreffenden Anionen das Verschwinden des $H^{\cdot}$-Ions beschleunigen, und zwar, wie aus den Versuchen folgt, das Chlorion in viel stärkerem Masse als das Nitration.

Noch weiter lässt sich die Rolle des Anions bei der betreffenden Reaktion durch die merkwürdige Tatsache charakterisieren, dass die schliesslich am Ende der Ablesung d. h. nach 12 bis 24 Stunden entwickelte Stickstoffmenge unabhängig von der Anfangskonzentration des Diazoessigesters ist. Sie hängt bei gleicher Säurekonzentration nur von der Konzentration des Anions ab[1]). Denn in der Tat sehen wir aus den folgenden Versuchen:

0·0137 Mol HNO_3 im Liter,
+ 12 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter.

Versuch 122.

0·92 g Diazoessigester in 26 ccm Lösung.

t	N_2
5	11·50
10	20·73
30	42·59
40	48·87
80	60·56
110	63·98
End.	68·83

Versuch 147.

1·5 g Diazoessigester in 26 ccm Lösung.

t	N_2
7	20·54
12	31·14
17	38·80
25	47·33
32	52·81
End.	67·90

---

[1]) Bredig und Ripley, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4015.

Versuch 147[a].

Der Versuch 147 wurde weiter geführt, nachdem von neuem 0·0137 Mol HNO_3 im Liter hinzugefügt war.

t	N_2
5	12·35
10	23·24
18	36·00
27	45·30
34	50·33
44	55·84
End.	71·40

dass bei gleicher Konzentration von Säure und Salz und verschiedener von Diazoessigester die entwickelten Stickstoffmengen dennoch nahezu gleich sind. Der massgebende Faktor für die zu entwickelnde Stickstoffmenge ist also die Konzentration des Anions, die sich während des Versuches nur umsoviel ändert, als es die Bildung von Doppelester verursacht, also um die zum verbrauchten $H^{\cdot}$-Ion äquivalente Menge.

Theoretisch müsste man also mit einer und derselben Lösung von KNO_3 resp. KCl, bei gleicher Säurekonzentration, unzählige Male den Zustand „des falschen Gleichgewichtes“ bewirken können, solange noch Diazoester vorhanden ist. Experimentell aber ist das, wegen der Konzentrationsverschiebungen, die dabei unumgänglich stattfinden, nicht ganz einfach zu verwirklichen. So konnte man auch erwarten, dass, nachdem z. B. im Versuche 147, die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, ein erneuter Zusatz von Säure nochmals die Entwicklung von ungefähr 69 ccm Stickstoff bewirken würde; es haben sich aber, wie der Versuch 147[a] zeigt, in der Tat 71 ccm N_2 entwickelt. Der Unterschied dieser Zahlen ist nur durch Verschiebung der Konzentrationen verursacht.

Fassen wir alles Gesagte zusammen, so ist der Schluss berechtigt, dass bei konstanter Konzentration an Ester und HNO_3, bzw. HCl und verschiedenen Konzentrationen an NO_3', bzw. Cl'

1. die katalysierende Wirkung des $H^{\cdot}$ um so mehr abgeschwächt erscheint, je mehr NO_3', bzw. Cl' die Lösung enthält. —

2. die betreffende Säure um so rascher verschwindet, und dass sich um so weniger Stickstoff entwickelt, je mehr NO_3', bzw. Cl' hinzugefügt wird. —

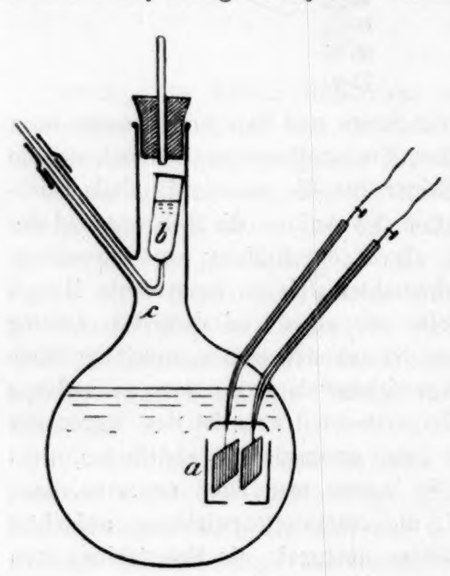
3. die entwickelte Stickstoffmenge bei gleichem Gehalt an $H^{\cdot}$ und NO_3', bzw. Cl' unabhängig von der Konzentration des Diazoessigesters ist und nur von der Konzentration des Anions abhängt.

Damit ist der Einfluss des Anions NO_3', bzw. Cl' bei der Entstehung des Doppelesters qualitativ bestimmt.

2. Konzentration des zu bestimmten Zeiten gebildeten Doppelesters.

Einfluss der Konzentration des Diazoessigesters.

Zur weitern mathematischen Fassung des Vorganges der Doppelesterbildung war es aber noch notwendig, die Verhältnisse kennen zu lernen, die beim betreffenden Reaktionsverlaufe zwischen der Konzentration des jeweilig im System vorhandenen Diazoessigesters und der des jeweilig gebildeten Doppelesters bestehen.



Ein Kölbchen von circa 50 ccm Inhalt (siehe Figur) mit eingeschmolzenen Tauchelektroden *a* erwies sich am **zweckmässigsten** für unser Ziel. Seine einwenig unsymmetrische Form bezweckte in erster Linie besseres Durchschütteln der Flüssigkeit, als es bei einem symmetrischen Gefässe möglich wäre.

Es kam auch darauf an, dass das mit dem Katalysator hinunterfallende Röhrchen *b* den Mantel der Tauchelektrode nicht zerstöre. (Es wurde im allgemeinen mit zwei derartigen Gefässen gearbeitet. Die Kapazität des Elektrodenraumes des einen Gefässes war 0·181, die des andern Gefässes war 0·318.)

Dieses Gefässchen wurde mit 25 ccm Lösung von Diazoessigester in 50-gew.-%igem Alkohol gefüllt. Hierauf wurde das Fallröhrchen *b* mit 1 ccm Katalysatorinhalt auf den Glashaken *c*, der durch ein Stück Gummischlauch dicht mit dem Gefäss verbunden war, aufgestellt, das Gefässchen mit einem Gummistopfen, der ein Gasableitungsrohr besass, geschlossen und in den Schüttelapparat des Thermostaten eingeklammert. Die Dicke der angebrachten Elektroden (0·1 mm) und der sie umhüllende Mantel garantierten vollständig für die Unveränderlichkeit der Kapazität derselben auch beim Schütteln; übrigens bestätigten das auch direkte Beobachtungen.

Das Ableitungsrohr wurde durch Kapillarröhren mit Büretten verbunden. Was Form und Anordnung weiterer Teile des Apparates an-

belangt, so kann nur, da nichts Wesentliches verändert war, auf die Apparatur von Walton[1]) oder Fraenkel[2]) hingewiesen werden.

Zu einer bestimmten Zeit, nachdem sich die eventuellen Temperaturdifferenzen schon ausgeglichen hatten, wurde das Fallröhrchen durch leises Verschieben des Glashakens zum Fallen gebracht und der Schüttelapparat in Bewegung gesetzt. Dann wurde von Zeit zu Zeit die entwickelte Menge Stickstoffgas abgelesen und stets unmittelbar danach der jeweilige Widerstand des Systems mittels einer Universalbrücke nach Kohlrausch gemessen.

Nachdem mittels eines für jede Versuchsgruppe aufgestellten Nullversuches die Beziehung zwischen dem Widerstand des Systems und der Konzentration der Säure bestimmt worden war, war es möglich, zur Kenntnis über die gleichzeitig im Reaktionsgemisch herrschenden Konzentrationen von Ester und Säure, bzw. Glykolsäure und Doppelester zu gelangen. Denn die Menge des entwickelten Stickstoffes auf 0^0 und 760 mm Druck reduziert, gibt uns durch Division mit 22410 ccm die Mols des zu einer gegebenen Zeit zersetzten Diazoessigesters. Anderseits aber können wir aus der Kurve des Nullversuches („Nullkurve“) die einem beobachteten Widerstande zugehörige Säurekonzentration ablesen. Der Unterschied zwischen der Anfangskonzentration der Säure und dem eben auf der Kurve abgelesenen Werte gibt uns die Konzentration des jeweils gebildeten Doppelesters in Molen an. Subtrahiert man dann von dem Werte des zersetzten Diazoessigesters den des gebildeten Doppelesters, so gewinnt man die Zahl in Molen für den entstandenen einfachen Glykolsäureester.

Die folgenden Versuche, wo A die insgesamt aus dem Reaktionssystem (nämlich aus 26 ccm Flüssigkeit) entwickelten ccm Stickstoff bedeuten, wurden bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Konzentration von Diazoessigester bei gleicher Konzentration des Katalysators (Salpetersäure) ausgeführt.

Die entsprechenden Resultate sind in Molen im Reaktionsgemisch, also in 26 ccm Flüssigkeit angegeben. (Durch Multiplikation mit dem Faktor $^{1000}/_{26} = 38{\cdot}46$ geben die betreffenden Zahlen den Wert in Molen pro Liter an).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 185 (1904).
[2]) Loc. cit.

t in Minuten	$x+y$ ges. entw. N_2 in ccm	y Mole i. System gebildeten Doppelesters	x Mole i. System gebildeten Glykolsäure-esters	$A-x-y$ Jeweilige Mole Diazoessigester im System	$S-y$ Jeweilige Mole HNO_3 im System
Versuchstemperatur 15°.					
0·000313 Mol HNO_3 in 26 ccm Gemisch (0·01204 Mol HNO_3 im Liter).					
Versuch 29.					
A = 51·29 ccm.					
5	2·38	0·000000	0·00011	0·00218	0·000313
20	9·77	0·000007	0·00043	0·00174	0·000306
62	24·12	0·000016	0·00106	0·00121	0·000297
72	26·79	0·000024	0·00117	0·00109	0·000289
120	35·85	0·000031	0·00156	0·00069	0·000282
135	37·94	0·000033	0·00166	0·00059	0·000280
End.	51·29	0·000038	0·00225	—	0·000276
Versuch 30.					
A = 89·8 ccm.					
5	4·22	0·000007	0·00018	0·00358	0·000306
10	7·91	0·000013	0·00034	0·00342	0·000300
20	15·96	0·000017	0·00069	0·00306	0·000296
30	21·94	0·000025	0·00095	0·00279	0·000288
50	33·79	0·000033	0·00149	0·00225	0·000280
75	44·96	0·000042	0·00196	0·00177	0·000271
End.	89·98	0·000072	0·00370	—	0·000241
Versuch 31.					
A = 181·7 ccm.					
5	7·80	0·000009	0·00029	0·000779	0·00030
10	15·74	0·000018	0·00068	0·000739	0·00029
20	30·41	0·000030	0·00132	0·000674	0·00028
30	42·83	0·000051	0·00186	0·000618	0·00026
64	77·77	0·000065	0·00340	0·000462	0·00025
94	99·05	0·000078	0·00433	0·000368	0·00024
End.	181·70	0·000129	0·00796	—	0·00018
Versuchstemperatur 25°.					
0·000313 Mol. HNO_3 im 26 ccm-Gemisch (0·01204 Mol. HNO_3 im Liter).					
Versuch 9.					
A = 51·77 ccm.					
5	5·40	0·000011	0·00023	0·00201	0·000302
11	12·06	0·000016	0·00052	0·00172	0·000297
16	17·96	0·000018	0·00078	0·00146	0·000295
26	26·39	0·000023	0·00115	0·00108	0·000290
41	35·22	0·000029	0·00154	0·00069	0·000284
61	42·39	0·000033	0·00186	0·00037	0·000280
95	48·18	0·000035	0·00211	0·00011	0·000278
End.	51·77	0·000041	0·00222		0·000272

t in Minuten	$x+y$ ges. entw. N_2 in ccm	y Mole im System gebildeten Doppelesters	x Mole i. System gebildeten Glykolsäure-esters	$A-x-y$ Jeweilige Mole Diazoessigester im System	$S-y$ Jeweilige Mole HNO_3 im System
		Versuch 12.	$A = 52{\cdot}13$ ccm.		
5	5·25	0·000011	0·00022	0·00209	0·000302
10	11·43	0·000014	0·00049	0·00181	0·000299
20	20·40	0·000020	0·00097	0·00133	0·000293
30	27·70	0·000027	0·00124	0·00105	0·000287
50	37·10	0·000032	0·00162	0·00066	0·000281
75	43·90	0·000038	0·00192	0·00037	0·000275
End.	52·13	0·000043	0·00228		0·000271
		Versuch 14.	$A = 95{\cdot}6$ ccm.		
5	11·6	0·000022	0·00049	0·00374	0·000291
10	21·9	0·000022	0·00095	0·00328	0·000291
20	38·9	0·000044	0·00169	0·00252	0·000269
30	51·3	0·000052	0·00223	0·00197	0·000261
50	67·7	0·000062	0·00295	0·00124	0·000251
70	77·4	0·000068	0·00338	0·00081	0·000245
105	86·6	0·000071	0·00378	0·00040	0·000242
End.	95·6	0·000077	0·00418		0·000236
		Versuch 16.	$A = 95{\cdot}22$ ccm.		
5	11·24	0·000022	0·00049	0·00376	0·000311
10	21·80	0·000028	0·00094	0·00328	0·000286
20	38·71	0·000035	0·00167	0·00254	0·000278
30	51·32	0·000046	0·00224	0·00196	0·000267
50	67·84	0·000061	0·00296	0·00122	0·000252
80	82·21	0·000069	0·00359	0·00058	0·000244
End.	95·22	0·000077	0·00417		0·000236

t in Minuten	$x+y$ ges. entw. N_2 in ccm	y Mole im System gebildeten Doppelesters	x Mole i. System gebildeten Glykolsäure-esters	$A-x-y$ Jeweilige Mole Diazoessigester im System	$S-y$ Jeweilige Mole Salpetersäure im System
		Versuch 23.	$A = 165{\cdot}6$ ccm.		
5	20·11	0·000025	0·00087	0·00648	0·000288
10	38·32	0·000037	0·00167	0·00567	0·000276
20	64·18	0·000052	0·00280	0·00452	0·000261
30	86·40	0·000076	0·00377	0·00353	0·000237
45	108·60	0·000079	0·00476	0·00254	0·000234
73	133·20	0·000094	0·00583	0·00145	0·000219
120	152·10	0·000109	0·00666	0·00060	0·000204
End.	165·60	0·000118	0·00726		0·000195

t in Minuten	$x+y$ ges. entw. N_2 in ccm	y Mole im System gebildeten Doppelesters	x Mol im System gebildeten Glykolsäure-esters	$A-x-y$ Jeweilige Mole Diazoessigester im System	$S-y$ Jeweilige Mole Salpetersäure im System
		Versuch 17. $A = 187{\cdot}8$ ccm.			
5	22·52	0·000029	0·00097	0·00736	0·000284
10	42·04	0·000049	0·00182	0·00649	0·000264
20	72·42	0·000069	0·00316	0·00514	0·000244
30	94·47	0·000087	0·00412	0·00416	0·000226
50	124·50	0·000096	0·00545	0·00282	0·000218
115	165·65	0·000127	0·00725	0·00098	0·000186
End.	187·80	0·000135	0·00823		0·000178
		Versuch 21. $A = 371{\cdot}4$ ccm.			
5	42·03	0·00006	0·00181	0·01467	0·00025
10	76·72	0·00009	0·00333	0·01311	0·00022
20	125·20	0·00013	0·00545	0·01097	0·00019
30	161·00	0·00014	0·00703	0·00940	0·00018
50	211·30	0·00017	0·00924	0·00713	0·00015
75	249·00	0·00019	0·01089	0·00546	0·00013
End.	371·40	0·00022	0·01632		0·00009
		Versuch 20. $A = 389{\cdot}3$ ccm.			
5	40·49	0·00005	0·00175	0·0155	0·00027
11	76·30	0·00008	0·00332	0·0139	0·00023
31	165·80	0·00015	0·00694	0·0102	0·00017
51	216·90	0·00018	0·00930	0·0078	0·00014
71	249·80	0·00019	0·01092	0·0062	0·00012
111	294·60	0·00021	0·01290	0·0042	0·00010
End.	389·30	0·00023	0·01708		0·00008
		Versuch 24. $A = 391{\cdot}0$ ccm.			
5	41·79	0·00005	0·0018	0·0155	0·00026
10	74·62	0·00008	0·0032	0·0141	0·00023
30	163·50	0·00015	0·0071	0·0101	0·00016
40	189·00	0·00016	0·0083	0·0090	0·00015
60	234·10	0·00018	0·0103	0·0070	0·00014
86	270·90	0·00019	0·0118	0·0054	0·00012
115	298·40	0·00021	0·0131	0·0041	0·00011
End.	391·00	0·00023	0·0172		0·00008

Versuchstemperatur 35°.

0·000313 Mol HNO_3 in 26 ccm Gemisch (0·01204 Mol HNO_3 im Liter).

Versuch 34.

$A = 46{\cdot}65$ ccm.

t in Minuten	$x+y$	y	x	$A-x-y$	$S-y$
5	13·95	0·000021	0·00060	0·00146	0·00029
10	24·53	0·000021	0·00108	0·00098	0·00029
20	35·78	0·000022	0·00157	0·00049	0·00029
38	43·38	0·000030	0·00190	0·00015	0·00028
53	45·11	0·000037	0·00197	0·00007	0·00027
End.	46·65	0·000037	0·00204		0·00027

t in Minuten	$x-y$ ges. entw. N_2 in ccm	y Mole im System gebildeten Doppelesters	x Mole i. System gebildeten Glykolsäure-esters	$A-x-y$ Jeweilige Mole Diazoessigester im System	$S-y$ Jeweilige Mole Salpetersäure im System
		Versuch 35. $A = 98{\cdot}20$ ccm.			
5	29·76	0·000014	0·00131	0·00305	0·00030
10	48·86	0·000037	0·00214	0·00219	0·00028
20	73·15	0·000045	0·00321	0·00111	0·00027
30	85·25	0·000066	0·00371	0·00059	0·00025
50	94·17	0·000076	0·00412	0·00017	0·00024
80	97·25	0·000079	0·00425	0·00004	0·00023
End.	98·20	0·000080	0·00429		0·00023
		Versuch 33. $A = 109{\cdot}0$ ccm.			
5	31·08	0·000036	0·00136	0·00345	0·00028
10	54·42	0·000036	0·00237	0·00244	0·00026
20	79·70	0·000069	0·00348	0·00130	0·00024
60	105·80	0·000072	0·00464	0·00006	0·00024
End.	109·00	0·000083	0·00477		0·00023

Die katalysierende Wirkung des Wasserstoffions einerseits und seine Beteiligung beim Entstehen des Doppelesters anderseits tritt in diesen Versuchen aufs deutlichste hervor.

Der Katalysator verschwindet hier im allgemeinen langsam. Die Konzentration des gebildeten Doppelesters ist von dem Verhältnis zwischen der Konzentration des Diazoessigesters und der der Säure abhängig, und zwar je grösser dieses Verhältnis ist, um so mehr Katalysator wird unter Umständen durch den Diazoessigester verzehrt.

II. Mathematische Formulierung der betrachteten Simultanreaktionen.

Das grösste, was Berthollet[1]) durch seine Idee, die in der Lehre vom chemischen Gleichgewichte verkörpert ist, geleistet hat, äussert sich in der Beseitigung der allgemein als selbstverständlich angenommenen Ansicht über die Einfachheit und Einheitlichkeit chemischer Reaktionen. Die chemische Statik hat nämlich gelehrt, dass ein „einfaches" Reaktionsgebilde eine Fiktion ist, die also mit der Wirklichkeit sich in keinem Falle deckt.

Nur aus praktischen Gründen sagen wir z. B., dass bei einer gegebenen Reaktion nur ein Stoff im Reaktionssystem als Reaktionspro-

[1]) Ostwalds Klassiker 74.

dukt entsteht, wenn dieser eine Stoff dem andern gegenüber in bezug auf seine Menge sehr überlegen ist. „Einfache" Reaktionen sind nur Gedankensymbole für Grenzfälle, denen keine Wirklichkeit entspricht.

Unsere experimentelle Unvollkommenheit erlaubt es aber in vielen Fällen, die Vorgänge einfacher aufzufassen, als sie es in der Tat sind.

Will man sich in kinetischer Hinsicht Rechenschaft über ein solches chemisches Gebilde geben, welches schon experimentell seine Kompliziertheit äussert, so muss man es an der Hand des allgemeinen Prinzipes, des Koexistenzprinzipes[1]), betrachten. Somit ist theoretisch zur Beherrschung jeder chemischen Erscheinung die Anwendung des Koexistenzprinzipes notwendig, praktisch aber in vielen Fällen überflüssig.

Wir können z. B. die Zersetzung des Diazoessigesters in verdünnten wässerigen oder alkoholischen Lösungen, wie auch viele ähnliche „einfache" Reaktionen wegen der experimentellen Einheitlichkeit des entstehenden Endproduktes häufig ohne Zuhilfenehmen des genannten Prinzipes kinetisch beherrschen. Die Methode, die das Koexistenzprinzip liefert, ist aber unentbehrlich bei der kinetischen Erforschung solcher Systeme, bei denen z. B. aus Diazoessigester und Wasser neben Glykolsäureester auch der Doppelester mit der katalysierenden Säure entsteht. Sie muss im allgemeinen beim Auftreten von Simultanreaktionen[2]) benutzt werden.

Bei Zersetzung des Diazoessigesters im 50 gew.-$^0/_0$igem Äthylalkohol entsteht, wie gesagt, neben Glykolsäureester auch Doppelester; sie beide verursachen die Entwicklung von Stickstoff. Nehmen wir an, wie es das Koexistenzprinzip verlangt, dass die gleichzeitige Bildung jedes einzelnen dieser Stoffe unabhängig voneinander vor sich geht, so wird sich mathematisch diese Tatsache, unter Berücksichtigung der beobachteten qualitativen Beziehungen, in folgenden Gleichungen[3]) ausdrücken lassen.

Die Konzentrationen sind in Molen pro Liter Reaktionsgemisch zu rechnen, und zwar bedeuten in folgenden Gleichungen:

A = Anfangskonzentration des Diazoessigesters,
H = Anfangskonzentration des $H^{\cdot}$ einer starken Säure,

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2. Aufl., Bd. 2, II, 244.

[2]) Ostwald (loc. cit.); J. W. Mellor, Chemical Statics and Dynamics, London 1904; Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 593 (1899), **35**, 513 (1900), **39**, 257 (1902); Sitzungsber. d. Wien. Akad., Mathem.-naturwiss. Klasse, Bd. 109, Abteil. 2a, 699 (1900); 110 (1901).

[3]) Bredig und Ripley, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4015. Curtius-Festschrift in „Verh. d. Naturhist. med. Verein", Heidelberg N. F. **9**, 36 (1907).

B = Anfangskonzentration des Anions einer starken Säure,
x = Konzentration des jeweilig gebildeten Glykolsäureesters,
y = Konzentration des jeweilig gebildeten Doppelesters.

Wir bekommen also:

$$\frac{dx}{dt} = k_G(A - x - y)(H - y) \quad \text{Gleichung der Glykolsäureesterbildung,}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_D(A - x - y)(H - y)f(B - y) \quad \text{Gleich. der Doppelesterbildung,}$$

wo t die Zeit, k_G, bzw. k_D spezifische Konstanten der beiden angegebenen Reaktionen sind.

Die Art der Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Doppelesterbildung von der Konzentration des Anions lässt sich a priori kaum voraussagen[1]). Sie kann irgend eine Funktion (potentielle, exponentielle, logarithmische, parabolische usw.) sein, die diese beiden Grössen zueinander in Beziehung setzt.

Nehmen wir aber wie üblich an, dass diese Verknüpfung einer Potenzfunktion entspricht, also:

$$f(B - y) = (B - y)^n$$

und dividieren wir die erste Differentialgleichung in die zweite, dann ist:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_D}{k_G}(B - y)^n.$$

Daraus lassen sich aber, indem wir mit den Indizes I und II verschiedene Werte für zwei verschiedene, beliebig gewählte Versuche bezeichnen, folgende Verhältnisse ableiten:

$$\ln \frac{dy_{\mathrm{I}}}{dx_{\mathrm{I}}} = \ln \frac{k_D}{k_G} + n \ln (B_{\mathrm{I}} - y_{\mathrm{I}})$$

$$\ln \frac{dy_{\mathrm{II}}}{dx_{\mathrm{II}}} = \ln \frac{k_D}{k_G} + n \ln (B_{\mathrm{II}} - y_{\mathrm{II}})$$

also:

$$n = \frac{\ln \left(\dfrac{\dfrac{dy_{\mathrm{I}}}{dx_{\mathrm{I}}}}{\dfrac{dy_{\mathrm{II}}}{dx_{\mathrm{II}}}} \right)}{\ln \left(\dfrac{B_{\mathrm{I}} - y_{\mathrm{I}}}{B_{\mathrm{II}} - y_{\mathrm{II}}} \right)}.$$

Man kann aber anstatt der Differentialquotienten die Differenzquotienten und anstatt $(B_{\mathrm{I}} - y_{\mathrm{I}})$, bzw. $(B_{\mathrm{II}} - y_{\mathrm{II}})$ die Mittelwerte von

---

[1]) Ein solcher, sehr origineller Versuch ist neuerdings von O. Mumm [Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 589 (1908)] an den Daten von Bredig und Ripley, loc. cit., gemacht worden.

je einem betrachteten Intervall nehmen. Bezeichnen wir noch mit den Indizes 2 und 1 die obere, bzw. untere Grenze dieses jeweils gewählten Intervalles, so gelangt man auf diesem Wege zu der entsprechenden experimentellen Formel, die zur Berechnung des Wertes n aus dem Versuchsmaterial dienen kann, und die die Gestalt hat:

$$n = \frac{\log \frac{y_{I,2} - y_{I,1}}{x_{I,2} - x_{I,1}} - \log \frac{y_{II,2} - y_{II,1}}{x_{II,2} - x_{II,1}}}{\log \left[B_I - \frac{y_{I,1} + y_{I,2}}{2}\right] - \log \left[B_{II} - \frac{y_{II,1} + y_{II,2}}{2}\right]}. \quad (1)$$

Anderseits aber ist aus Gleichung:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_D}{k_G}(B - y)^n$$

durch Integration für jeden einzelnen Versuch die Beziehung zu erhalten:

$$\frac{k_G}{k_D} = \frac{(x_2 - x_1)(n - 1)}{\frac{1}{(B - y_2)^{n-1}} - \frac{1}{(B - y_1)^{n-1}}}. \quad (2)$$

Diese zwei Gleichungen (1) und (2) sind experimentell zu prüfen.

Es ist ohne weiteres einzusehen, dass die zuletzt entwickelte Gleichung (2), die das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten beider gleichzeitiger Reaktionen ausdrückt, uns in die Möglichkeit setzt, bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstante k_G (S. 324) auch den gesuchten Wert k_D der Geschwindigkeitskonstante der Doppelesterbildung zu ermitteln.

III. Experimentelle Prüfung der entwickelten Gleichungen.

1. Wert der Exponenten n für NO_3', bzw. Cl'-Ion.

Damit die Bildung der Doppelester in einer Lösung von 50-gewichtsprozentigem Äthylalkohol mit verschiedener Geschwindigkeit bei 15° vor sich gehe, ist in den folgenden Versuchen die Konzentration der Anionen der betreffenden katalysierenden Säuren in weiten Grenzen variiert worden. Hier wurden Salpeter-, bzw. Salzsäure gebraucht.

Die Ausführung der Versuche geschah auf die schon oben (S. 298) beschriebene Weise. Ein Kölbchen von der dort angegebenen Form wurde auch hier benutzt; denn es musste, wie in der vorigen Versuchsreihe, neben der Stickstoffentwicklung gleichzeitig auch die jeweilig vorhandene Konzentration der entstehenden Stoffe (Glykolsäureester und

Doppelester), bzw. der noch übrigen Säure aus der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden.

Als Ausgangspunkt für die Bestimmung dieser Konzentrationen dienten auch hier die für jede Gruppe ausgeführten Nullversuche, welche die Beziehungen zwischen der Grösse der Konzentration des Katalysators und der des beobachteten elektrischen Widerstandes zeigen (S. 299).

Die Werte der auf diesem Wege gefundenen Konzentrationen der sich bildenden Stoffe (in den folgenden Tabellen [S. 311 und f.] unter x und y in Molen angegeben) wurden in die Gleichung (1) eingesetzt. Auf diese Weise ist die Potenz n der Konzentration, mit der das Anion NO_3', bzw. Cl' auf die Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Doppelester wirkt, berechnet worden.

Die Resultate dieser Berechnungen sind in den folgenden Zahlen angegeben, wobei wieder, wie oben, durch die Indices I, bzw. II die Konzentrationen angedeutet sind, die sich auf zwei jeweils kombinierte verschiedene Versuche beziehen.

Für NO_3'-Ion.

n		Konzentrationen in Mol pro Liter.	Versuch Nr.
0·69	0·64, 0·58, 0·70, 0·76, 0·72, 0·74	0·0137 Mol HNO_3 [I]	99
		(0·0137 Mol HNO_3 + 3.0·0137 Mol KNO_3) [II]	114
0·71	0·75, 0·69, 0·72, 0·77, 0·62, 0·71	(0·0137 Mol HNO_3 + 0·0137 Mol KNO_3) [I]	96
		(0·0137 Mol HNO_3 + 12.0·0137 Mol KNO_3) [II]	137
0·63	0·73, 0·75, 0·59, 0·61, 0·57, 0·65	(0·0137 Mol HNO_3 + 3.0·0137 Mol KNO_3) [I]	114, 112
		(0·0137 Mol HNO_3 + 6.0·0137 Mol KNO_3) [II]	117
0.66	0·55, 0·69, 0·73, 0.67, 0·67	(0·0137 Mol HNO_3 + 0·0137 Mol KNO_3) [I]	98
		(0·0137 Mol HNO_3 + 9.0·0137 Mol KNO_3) [II]	119
0·64	0·61, 0·60, 0 64, 0·64, 0·57, 0·75	(0·0137 Mol HNO_3 + 3.0·0137 Mol KNO_3) [I]	114
		(0·0137 Mol HNO_3 + 12.0·0137 Mol KNO_3) [II]	137

	n	Konzentrationen in Mol pro Liter.	Versuch Nr.
0·63	0·60	(0·0137 Mol HNO_3 + 3.0·0137 Mol KNO_3) [I]	112
	0·61		
	0·67	(0·0137 Mol HNO_3 + 9.0·0137 Mol KNO_3) [II]	119
0·74	0·70		
	0·62	0·0137 Mol HNO_3 [I]	115
	0·75		
	0·70		
	0·65	(0·0137 Mol HNO_3 + 9.0·0137 Mol KNO_3) [II]	119
	0·73		
	0·78		
0·71	0·69	0·0137 Mol HNO_3 [I]	99
	0·71		
	0·71	(0·0137 Mol HNO_3 + 12.0·0137 Mol KNO_3) [II]	137
	0·73		
	0·70	2.(0·0137 Mol HNO_3) [I]	103
		(2.0·0137 Mol HNO_3 + 12.0·0137 Mol KNO_3) [II]	127
		Für Cl'-Ion.	
0·77	0·79		
	0·79	2.0·0131 HCl [I]	171
	0·84		
	0·69		
	0·73	(2.0·0131 HCl + 3.0·0131 Mol KCl) [II]	(179, 180)[1]
	0·68		
	0·87	(0·0131 Mol HCl) [I]	165
		(0·0131 Mol HCl + 3.0·0131 Mol KCl) [II]	177
	0·87	(0·0131 Mol HCl) [I]	167
		(0·0131 Mol HCl + 3.0·0131 Mol KCl) [II]	177
0·83	0·82	2.0·0131 Mol HCl [I]	169
	0·84	(2.0·0131 Mol HCl + $^3/_2$.0·0131 Mol KCl) [II]	188
	0·69	(0·0131 Mol HCl + 3.0·0131 Mol KCl) [I]	177
		(0·0131 Mol HCl + $^3/_2$.0·0131 Mol KCl) [II]	186
0·81	0·94		
	0·90	0·0131 Mol HCl [I]	167
	0·76		
	0·70		
	0·70		
	0·70	(0·0131 Mol HCl + $^3/_2$.0·0131 Mol KCl) [II]	186
	0·85		
	0·82		
	0·75	(0·0131 Mol HCl + $^3/_2$.0·0131 Mol KCl) [I]	186
		(0·0131 Mol HCl + 3.0·0131 Mol KCl) [II]	177
	0·82	2.0·0131 Mol HCl [I]	171
		(2.0·0131 Mol HCl + 3.0·0131 Mol KCl) [II]	(179)
	0·90	(2.0·0131 Mol HCl + 3.0·0131 Mol KCl) [I]	(179)
		(2.0·0131 Mol HCl + $^3/_2$.0·0131 Mol KCl) [II]	190

[1]) Die ausführlichen Daten der Versuche 179 und 180 sind aus Versehen in dieser Abhandlung nicht angegeben (Anmerkung während des Druckes).

Aus den angegebenen Zahlen lässt sich für NO_3', bzw. für Cl'-Ion der im Verhältnis zu den Versuchsfehlern nur wenig von den einzelnen Grössen abweichende Mittelwert für den Exponenten n finden, und zwar

für NO_3' ist $n = 0{\cdot}68 = {}^2/_3$ (sehr nahe),
für Cl' ist $n = 0{\cdot}80 = {}^4/_5$ (sehr nahe).

Der experimentelle Sinn dieser beiden Werte deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeitsänderung der Doppelesterbildung merkwürdigerweise weniger von der Änderung der Konzentration des NO_3', bzw. Cl'-Ions abhängt, als es gewöhnlich bei chemischen Reaktionen der Fall ist.

2. Wert des Verhältnisses $\frac{k_G}{k_D}$, der Geschwindigkeitskonstante der Glykolsäureesterbildung zu der der Doppelesterbildung.

a) Allgemeines.

Mittels der eben gefundenen Werte für n können wir jetzt die Beziehungen prüfen, die in der Gleichung (2) ausgedrückt sind. Falls die in unsern obigen Differentialgleichungen gemachten Voraussetzungen der Wirklichkeit entsprechen, so dürfen wir erwarten, dass der Wert des Verhältnisses $\frac{k_G}{k_D}$, der durch die Gleichung (2) gegeben ist, ganz unabhängig von den gewählten Konzentrationen der reagierenden Stoffe konstant sein wird.

Die Konzentrationen sind der leichtern Orientierung wegen in den folgenden Tabellen (S. 311 ff.) in Mol pro 26 ccm Reaktionsgemisch angegeben. Und zwar bedeutet: t die Zeit in Minuten, A die in (auf 0° und 760 mm Druck reduzierten) ccm Stickstoffgas ausgedrückte Anfangskonzentration des Diazoessigesters in 26 ccm Reaktionsgemisch. $x + y$ bedeutet die aus 26 ccm Gemisch jeweils entwickelte gesamte Stickstoffmenge in ccm. In der Spalte y ist der aus der Doppelesterbildung herrührende und in der Spalte x der aus der Glykolsäureesterbildung herrührende Stickstoff in ccm angegeben; rechnet man diese Werte in Mol um, so bekommen wir die jeweilig herrschenden Konzentrationen von Glykolsäure-, bzw. Doppelester in Mol pro 26 ccm. (Spalte x, bzw. y in Mol.)

Es ist aber zu beachten, dass in unserer Gleichung (2) der Ausdruck $\frac{k_G}{k_D}$ nicht von der Dimension Null, sondern von der Dimension (Konzentration) ^{n} ist. Der Wert des Verhältnisses $\frac{k_G}{k_D}$ ist also von

der gewählten Einheit abhängig. In unserem Falle, wo die Konzentrationen in Mol pro 26 ccm Reaktionsgemisch angegeben sind, also in einer 38·46 (= $^{1000}/_{26}$)-mal kleinern Einheit als üblich, ist der Wert des so aus unsern Versuchen berechneten Verhältnisses nicht $\frac{k_G}{k_D}$, sondern $38{\cdot}46^n$-mal kleiner, also gleich $\frac{1}{(38{\cdot}46)^n}\cdot\frac{k_G}{k_D}$. Schliesslich ist daher in der letzten Spalte der $38{\cdot}46^n$-mal grössere Mittelwert $\frac{k_G}{k_D}$ in den üblichen Einheiten (Mol pro Liter) angegeben.

b. Berechnung und Besprechung der Resultate.

Die qualitative Seite des Mechanismus der Zersetzung des Diazoessigesters unter dem katalytischen Einflusse einer Säure ist ausführlich genug behandelt worden, um einzusehen, welche Rolle bei dieser Reaktion der Bildung des entsprechenden Doppelesters zukommt. Hierbei wurde gezeigt, dass der in Lösung sich befindende Salpeter-, bzw. Chloressigester nur dann in relativ-erheblichen Mengen entstehen kann, wenn in der Lösung eine bestimmte Menge ihrer Salze KNO_3, bzw. KCl gegenwärtig ist. Ist aber kein Salz von vornherein der Lösung hinzugefügt worden, so kommt in verdünnten Lösungen keine erhebliche Menge Doppelester zum Vorschein. In einigermassen konzentrierten aber wird ein Teil der Säure zur Bildung des Doppelesters verzehrt, ein anderer Teil bleibt jedoch unverändert. Es stellt sich somit eine Art stationären Gleichgewichtes zwischen dem Doppelester und der unverbrauchten Säure ein.

Schon in den ersten Versuchen (Versuch 95, 97, 99, 115), wo die Geschwindigkeit der Doppelesterbildung noch klein ist, finden wir Reaktionskonstanten $\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\frac{k_G}{k_D}$ bzw. $\frac{k_G}{k_D}$, deren Wert nur innerhalb der Versuchsfehler variiert. In diesen Versuchen ist die Säure, wie zu erwarten war, nur zum Teil verschwunden. Obgleich die Konzentration des Diazoessigesters ausreichen würde, um die Säure hier und sogar in den Versuchen (101, 105) mit noch mehr Säuregehalt vollständig zu verbrauchen, so tritt dies dennoch nicht ein. Der Grund hierfür ist wieder darin zu sehen, dass die stationäre Existenz des Salpeteressigesters in Lösung durch die Gegenwart eines salpetersauren Salzes bedingt ist. Hier bildet sich somit ein stationäres Gleichgewicht zwischen der freigebliebenen Säure und dem Doppelester aus.

15°.

0.0137 Mol HNO_3 pro Liter: in 26 ccm findet sich 0·000356 Mol HNO_3.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
			Versuch 95. $A = 171{\cdot}9$.				
5	8·04	0·39	7·65	0·000341	0·0000172	—	
21	32·45	0·80	31·65	0·001412	0·0000356	0·277	
32	46·35	1·05	45·30	0·002121	0·0000469	0·282	
52	67·73	1·46	66·27	0·002956	0·0000653	0·251	2·91
72	85·04	1·76	83·28	0·003715	0·0000783	0·252	
110	108·40	2·24	106·16	0·004737	0·0000997	0·236	
450	166·50	3·21	163·29	0·007284	0·0001430	0·255	
End.	171·90	3·29	168·61	0·007520	0·0001470	0·236	
						Mittel 0·256	
			Versuch 97. $A = 190{\cdot}0$.				
5	9·67	0·33	9·34	0·000417	0·0000148	—	
10	18·45	0·53	17·92	0·000799	0·0000237	0·208	
25	42·95	0·92	42·03	0·001875	0·0000409	0·266	
45	67·97	1·33	65·74	0·002932	0·0000593	0·264	
70	91·57	1·97	89·60	0·003996	0·0000878	0·221	2·68
90	107·10	2·24	104·86	0·004679	0·0000997	0·223	
405	180·00	3·41	176·59	0·007877	0·0001519	0·226	
End.	190·00	3·51	186·49	0·008318	0·0001570	0·236	
						Mittel 0·235	
			Versuch 99. $A = 180{\cdot}9$.				
5	7·96	0·23	7·73	0·000345	0·0000101	—	
35	52·70	0·97	51·73	0·002307	0·0000433	0·280	
55	74·31	1·60	72·71	0·003243	0·0000712	0·219	2·72
77	92·42	2·04	90·36	0·004030	0·0000908	0·206	
115	116·10	2·40	113·70	0·005071	0·0001070	0·272	
End.	180·30	3·43	176·87	0·007890	0·0001530	0·220	
						Mittel 0·239	
			Versuch 115. $A = 189{\cdot}9$				
5	9·40	0·33	9·07	0·000405	0·0000148	—	
15	26·70	0·69	26·01	0·001160	0·0000309	0·207	
45	66·70	1·33	65·37	0·002913	0·0000593	0·263	2·70
65	86·60	1·74	74·86	0·003785	0·0000777	0·246	
End.	189·30	3·41	185·89	0·008292	0·0001519	0·234	
						Mittel 0·237	

Wie schon oben gesagt, ist die Konzentration des Anions NO'_3 in sehr weiten Grenzen variiert worden. Wir haben aber bei der qualitativen Charakterisierung der betrachteten Reaktion (S. 292) gezeigt, wie enorm sich die Geschwindigkeit, mit der der Katalysator verschwindet,

ändert, wenn in der Lösung von vornherein KNO_3 zugegen ist. Wenn also unsere Voraussetzungen sich mit der Wirklichkeit decken, so müssen wir erwarten, dass trotz der in hohem Masse veränderten Geschwindigkeit die Beziehung $\frac{k_G}{k_D}$ doch konstant bleibt.

In der Tat sehen wir aus den folgenden Versuchen mit Salpetersäure, wo die Konzentrationen aller reagierenden Bestandteile variiert wurden, dass die von uns gemachten Voraussetzungen richtig sind: die Reaktionskonstante $\frac{1}{38.46^{2/3}} \cdot \frac{k_G}{k_D}$ bezw. $\frac{k_G}{k_D}$ ist unter allen Umständen wirklich konstant.

15°.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38.46^{2/3}} \cdot \frac{k_G}{k_D}\right)$	$\frac{k_G}{k_D}$
0·0137 Mol HNO_3 pro Liter: in 26 ccm findet sich 0·000356 Mol HNO_3. 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter:							
Versuch 96. $A = 181·01$.							
5	8·14	0·72	7·42	0·000331	0·0000320	—	
10	17·59	1·00	16·59	0·000740	0·0000445	0·252	
20	32·35	1·54	30·81	0·001474	0·0000588	0·236	
42	59·78	2·25	57·53	0·002566	0·0001000	0·245	2·82
62	77·19	2·99	74·20	0·003310	0·0001340	0·214	
430	163·07	4·74	158·96	0·007092	0·0002110	0·265	
End.	181·01	5·19	175·91	0·007846	0·0002310	0·261	
					Mittel	0·248	
Versuch 98. $A = 180.7$.							
5	9·34	0·72	8·62	0·000385	0·0000320	—	
12	21·80	1·10	20·70	0·000923	0·0000493	0·236	
22	37·16	1·61	35·55	0·001586	0·0000718	0·229	
32	49·95	2·04	47·91	0·002137	0·0000908	0·224	
42	60·66	2·31	58·35	0·002603	0·0001030	0·233	2·66
75	87·01	3·30	83·71	0·003734	0·0001470	0·212	
95	99·24	3·46	95·78	0·004272	0·0001540	0·231	
135	116·08	3·83	112·25	0·005009	0·0001720	0·237	
End.	180·70	5·15	175·55	0·007832	0·0002300	0·261	
					Mittel	0·233	
0·0137 Mol HNO_3 pro Liter: in 26 ccm findet sich 0·000356 Mol HNO_3. 3 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter:							
Versuch 112. $A = 180·9$.							
5	9·87	1·06	8·72	0·000389	0·000048	—	
30	46·36	3·04	43·32	0·001932	0.000136	0·214	
50	64·23	4·16	60·07	0·002680	0·000186	0·201	2·42
110	95·45	5·73	89·72	0·004002	0·000253	0·204	
End.	146·80	7·76	139·04	0·006200	0·000341	0·228	
					Mittel	0·212	

Zeit	$x+y$ in ccm	x in ccm	y in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38.46^{2/3}}\right).\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
			Versuch 114. $A = 179.1$.				
5	10·08	1·33	8.75	0·000390	0·000059	—	
30	45·69	3·15	42·54	0·001897	0·000141	0.218	
50	62·74	3·99	58·75	0·002620	0·000178	0·219	2·48
70	75·36	4·88	70·48	0·003144	0·000218	0·204	
End.	146.20	7.68	138·52	0·006178	0·000342	0·232	
						Mittel 0·218	

0·0137 Mol HNO_3 pro Liter: in 26 ccm findet sich 0·000356 Mol. HNO_3.
6 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter:

Zeit	$x+y$ in ccm	x in ccm	y in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38.46^{2/3}}\right).\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
			Versuch 117. $A = 180.7$.				
5	11·21	1·68	9·53	0·000425	0·000075	—	
25	39·41	3·99	35·42	0·001580	0·000178	0·200	
35	40.83	4·72	43·81	0·001954	0·000211	0·201	
55	61·64	5·44	56.20	0·002508	0·000243	0·221	2·41
75	71·42	5·99	65·43	0·002918	0·000267	0·228	
95	77·02	6·61	70·41	0·003141	0·000295	0·214	
End.	99·43	7·84	91·59	0·004085	0·000349	0·203	
						Mittel 0·211	
			Versuch 151. $A = 270.1$.				
7	20·64	2·18	18·46	0·000823	0·000097	—	
12	32·20	2·96	29·24	0·001304	0·000129	0·267	
22	48·32	4·34	43·98	0·001962	0·000193	0·211	
30	58·50	5·10	53·40	0·002382	0·000227	0·217	2·55
35	63·73	5·46	58·29	0·002600	0·000243	0·219	
43	70·38	5·98	64·40	0·002872	0·000267	0·213	
End.	98·92	7·97	90·95	0·004056	0·000356	0·220	
						Mittel 0·224	
			Versuch 153.				
7	14·46	1·45	13·01	0·000580	0.000065	—	
19	35·00	3·13	31·87	0·001422	0·000139	0·201	
37	54·70	4·54	50·16	0·002237	0·000202	0·221	2·43
47	63·34	5·27	58·07	0·002590	0·000235	0·208	
End.	102·70	7·97	94·73	0·004225	0·000356	0·221	
						Mittel 0·213	
			Versuch 150. $A = 270.2$.				
6	17·41	2·41	15·00	0·000669	0·000108	—	
13	23·30	3·57	29·73	0·001326	0·000159	0·243	
30	57·75	5·46	52·29	0·002332	0·000244	0·213	
38	65·65	5·91	59·74	0·002665	0·000264	0·229	2·61
49	73·26	6·30	66·96	0·002987	0·000281	0·234	
End.	99·05	7·57	91·48	0·004080	0·000357		
						Mittel 0·229	

Versuch 152.

$A = 270{\cdot}2$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	11·23	1·27	9·96	0·000444	0·000056	—	
13	25·96	2·69	23·00	0·001226	0·000120	0·217	
40	56·42	4·87	51·55	0·002299	0·000217	0·206	2·50
50	63·56	5·16	58·40	0·002605	0·000231	0·218	
End.	103·10	7·59	95·51	0·004260	0·000339	0·236	

Mittel 0·219

0·0137 Mol HNO_3 pro Liter: in 26 ccm findet sich 0·000356 Mol HNO_3.

9 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter:

Versuch 136.

$A = 180{\cdot}1$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
10	19·84	3·33	16·51	0·000736	0·0001485	—	
25	39·50	5·13	34·37	0·001533	0·0002287	0·221	
33	46·87	5·59	41·28	0·001841	0·0002495	0·246	
43	53·60	6·39	47·21	0·002106	0·0002851	0·208	2·72
53	58·59	6·82	51·77	0·002309	0·0003041	0·228	
65	63·48	7·06	56·42	0·002516	0·0003148	0·237	
End.	80·50	7·86	72·64	0·003240	0·0003505	0·278	

Mittel 0·239

Versuch 118.

$A = 180{\cdot}9$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	10·83	3·32	7·55	0·000337	0·000148	—	
15	27·16	4·51	22·65	0·001010	0·000201	0·280	
25	38·28	5·99	32·29	0·001440	0·000267	0·204	
40	50·14	6·50	43·64	0·001947	0·000290	0·256	2·57
60	60·30	7·00	53·30	0·002377	0·000312	0·272	
End.	79·68	7·98	71·70	0·003198	0·000356	—	

Mittel 0·253

Versuch 119.

$A = 180{\cdot}6$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	11·10	2·00	9·10	0·000406	0·000089	—	
15	27·45	3·51	23·94	0·001066	0·000157	0·244	2·64
50	55·65	6·49	49·16	0·002244	0·000290	0·204	
End.	79·11	7·84	71·27	0·003179	0·000350	0·248	

Mittel 0·232

0·0137 Mol HNO_3 pro Liter: in 26 ccm findet sich 0·000356 Mol HNO_3.

12 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter:

Versuch 137.

$A = 186{\cdot}1$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	10·44	1·52	8·92	0·000398	0·000068	—	
15	28·02	3·46	24·56	0·001095	0·000154	0·212	
22	36·39	4·52	31·87	0·001421	0·000202	0·201	
32	44·57	5·47	39·10	0·001744	0·000244	0·204	2·37
42	50·60	6·19	44·41	0·001981	0·000276	0·203	
53	55·30	6·77	48·53	0·002165	0·000299	0·208	
End.	68·74	7·98	60·76	0·002710	0·000356	0·214	

Mittel 0·207

Versuch 139.

$A = 92{\cdot}8$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
8	9·13	1·72	7·41	0·000331	0·000077	—	
23	21·90	3·23	18·67	0·000833	0·000144	0·239	
35	28·79	4·15	24·64	0·001099	0·000186	0·212	2·54
45	33·91	4·79	29·12	0·001299	0·000214	0·202	
End.	69·97	7·99	61·98	0·002764	0·000356	0·239	
					Mittel	0·223	

Versuch 141.

$A = 278{\cdot}4$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	15·55	2·66	12·89	0·000575	0·000119	—	
11	30·25	4·23	26·02	0·001161	0·000189	0·217	
33	54·23	7·13	47·10	0·002101	0·000318	0·204	2·44
41	58·26	7·76	50·50	0·002252	0·000346	0·202	
End.	67·91	7·99	59·92	0·002673	0·000356	0·233	
					Mittel	0·214	

Versuch 143.

$A = 278{\cdot}5$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
6	18·45	3·29	15·16	0·000676	0·000147	—	
11	29·04	4·52	24·52	0·001094	0·000202	0·201	
16	37·84	5·50	32·34	0·001433	0·000245	0·210	
24	47·68	6·62	41·06	0·001831	0·000296	0·214	2·44
31	52·64	7·22	45·42	0·002026	0·000322	0·205	
41	57·89	7·76	50·13	0·002185	0·000346	0·201	
End.	67·35	7·99	59·36	0·002648	0·000356	0·253	
					Mittel	0·214	

Versuch 145.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	12·57	2·66	9·91	0·000442	0·000118	—	
16	32·92	4·66	28·26	0·001260	0·000208	0·248	
25	43·15	6·15	37·00	0·001740	0·000274	0·228	
33	49·62	6·88	42·74	0·001906	0·000307	0·203	2·60
40	53·84	7·22	46·62	0·002079	0·000322	0·210	
50	58·15	7·58	50·57	0·002256	0·000338	0·216	
End.	71·00	7·99	63·01	0·002815	0·000356	0·264	
					Mittel	0·228	

Versuch 149.

$A = 205{\cdot}31$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	12·35	2·62	9·73	0·000434	0·000117	—	
18	36·00	5·26	30·74	0·001371	0·000234	0·208	
27	45·30	6·19	39·11	0·001744	0·000276	0·218	
34	50·33	6·79	43·54	0·001942	0·000302	0·219	2·53
44	55·84	7·66	48·18	0·002149	0·000346	0·205	
End.	71·41	7·97	63·44	0·002830	0·000356	0·260	
					Mittel	0·222	

2 . 0·0137 Mol HNO_3 pro Liter: in 26 ccm 0·000712 Mol HNO_2:

Versuch 101.

$A = 180{\cdot}5$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	18·20	1·60	16·60	0·000740	0·000071	—	
10	35·07	2·08	32·99	0·001471	0·000093	0·244	
20	61·61	3·33	58·28	0·002599	0·000149	—	
45	106·40	4·45	101·95	0·004547	0·000198	0·208	2·54
60	123·80	4·77	119.03	0·005308	0·000213	0·221	
75	136·30	4·95	131·35	0·005859	0·000221	0·233	
End.	179·20	6·05	173·15	0·007723	0·000270	0·232	
					Mittel	0·228	

Versuch 103.

$A = 180{\cdot}5$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	18·61	1·41	18·20	0·000767	0·000063	—	
15	48·43	2·80	45·63	0·002035	0·000125	—	
67	129·60	4·87	124·73	0·005562	0·000217	0·228	2·68
81	139·60	5·01	134·60	0·006664	0·000223	0·250	
End.	179·40	5·99	173·41	0·007734	0·000267	0·226	
					Mittel	0·235	

2 . 0·0137 Mol HNO_3 im Liter: in 26 ccm 0·000712 Mol HNO_2.
2 . 0·0137 Mol KNO_3 im Liter:

Versuch 100.

$A = 180{\cdot}5$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	19·15	2·13	17·02	0·000759	0·000095	—	
14	47·17	3·17	44·00	0·001963	0·000141	—	
20	62·75	3·99	58·76	0·002621	0·000178	0·253	
31	83·70	4·93	78·77	0·003513	0·000220	0·255	
53	111·30	5·99	105·31	0·004697	0·000267	0·263	2·81
73	128·50	7·66	121·11	0·005415	0·000315	0·239	
93	140·30	7·59	132·71	0·005919	0·000339	0·239	
130	154·10	8·40	146·06	0·006517	0·000359	0·243	
End.	179·80	9·19	170·61	0·007609	0·000410	0·240	
					Mittel	0·247	

Versuch 102.

$A = 179{\cdot}4$.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
5	19·18	2·13	17·05	0·000761	0·000095	—	
17	56·41	3·99	52·42	0·002338	0·000178	0·219	
70	125·40	6·59	118·81	0·005295	0·000295	0·256	2·72
110	146·40	7·72	138·68	0·006187	0·000345	0·244	
End.	179·40	9·19	170·21	0·007591	0·000410	0·240	
					Mittel	0·239	

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
2.0·0137 HNO_3 Mol im Liter: in 26 ccm 0·000712 Mol HNO_3. 12.0·0137 Mol KNO_3 pro Liter:							
Versuch 127. $A = 188{\cdot}6$.							
5	23·04	3·44	19·60	0·00087	0·000153	—	
20	64·13	7·99	56·14	0·00250	0·000356	0·226	
30	78·99	10·33	68·66	0·00306	0·000461	0·200	
40	89·53	11·72	77·81	0·00347	0·000523	0·200	2·34
50	97·33	12·73	84·60	0·00377	0·000568	0·200	
60	103·50	13·31	90·19	0·00402	0·000594	0·200	
End.	136·80	15·98	130·82	0·00571	0·000712	0·200	
					Mittel	0·204	
Versuch 129. $A = 188{\cdot}6$.							
5	21·81	3·30	18·51	0·000826	0·000147	—	
10	39·75	5·54	34·21	0·001526	0·000247	0·200	
30	79·90	9·91	69·79	0·003113	0·000442	0·218	
40	90·36	11·58	78·78	0·003514	0·000517	0·200	2·35
50	98·01	12·65	85·36	0·003807	0·000564	0·200	
60	103·70	13·31	90·19	0·004020	0·000593	0·200	
End.	133·50	16·20	116·30	0·005187	0·000712	0·211	
					Mittel	0·205	
Versuch 131. $A = 188{\cdot}6$.							
5	22·47	3·30	19·17	0·000855	0·000147	—	
10	40·51	5·46	35·05	0·001563	0·000244	0·200	
30	79·50	10·20	69·30	0·003091	0·000455	0·201	
50	97·83	12·60	85·23	0·003801	0·000562	0·200	2·36
60	103·50	13·31	90·18	0·004034	0·000594	0·220	
End.	133·00	16·20	116·80	0·005210	0·000712	0·213	
					Mittel	0·207	
2.0·0137 Mol HNO_3 im Liter: in 26 ccm befindet sich 0·000712 Mol HNO_3. 18.0·0137 Mol KNO_3 pro Liter:							
Versuch 133. $A = 188{\cdot}6$.							
5	23·54	3·99	19·55	0·000870	0·000178	—	
20	62·15	8·79	53·36	0·002380	0·000392	0·252	
30	74·48	10·65	63·83	0·002847	0·000475	0·244	
40	83·61	12·12	71·49	0·003189	0·000540	0·227	2·64
50	89·64	12·78	76·86	0·003428	0·000570	0·237	
60	93·60	13·58	80·02	0·003569	0·000606	0·225	
End.	107·30	15·98	91·32	0·004073	0·000712	0·209	
					Mittel	0·232	

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38\cdot46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
Versuch 135. $A = 186\cdot7$.							
5	24·03	4·03	20·00	0·000892	0·000180	—	
20	63·62	9·03	54·23	0·002419	0·000419	0·231	
30	76·15	10·73	65·42	0·002918	0·000479	0·241	2·63
40	84·07	11·14	72·93	0·003299	0·000545	0·236	
50	91·82	12·89	78·94	0·003521	0·000575	0·237	
End.	107·50	15·97	91·53	0·004083	0·000712	0·213	
					Mittel	0·231	
3.0·0137 Mol HNO_3 im Liter: in 26 ccm 0·001069 Mol HNO_3:							
Versuch 105. $A = 181\cdot4$.							
5	26·89	1·70	25·19	0·00112	0·000076	—	
10	52·16	2·80	49·36	0·00220	0·000125	0·217	
20	85·26	4·31	80·95	0·00361	0·000192	0·205	
30	108·10	5·17	102·93	0·00459	0·000230	0·213	2·42
40	125·79	6·49	119·21	0·00532	0·000290	—	
50	135·30	7·11	128·19	0·00572	0·000317	—	
End.	181·40	8·81	172·59	0·00770	0·000393	—	
					Mittel	0·212	
Versuch 109. $A = 179\cdot8$.							
5	27·12	1·49	25·63	0·00114	0·000067	—	
10	50·38	2·37	48·01	0·00214	0·000106	0·246	2·64
35	116·7	5·19	111·51	0·00497	0·000232	0·218	
End.	179·8	8·81	170·99	0·00763	0·000393	—	
					Mittel	0·232	
3.0·0137 Mol HNO_3 pro Liter: in 26 ccm 0·001069 Mol HNO_3. 3.0·0137 Mol KNO_3 pro Liter:							
Versuch 104. $A = 181\cdot8$.							
10	53·58	6·79	46·79	0·002087	0·000303	—	
30	108·40	10·38	98·02	0·004372	0·000463	0·212	2·36
40	124·10	11·58	112·52	0·005018	0·000517	0·200	
End.	181·80	16·24	175·56	0·007386	0·000725	—	
					Mittel	0·206	
Versuch 108. $A = 180\cdot5$.							
5	28·44	5·19	23·75	0·001037	0·000232	—	
10	51·60	6·13	45·47	0·002023	0·000273	—	
20	84·46	8·34	76·12	0·003395	0·000372	0·242	2·74
35	114·80	10·25	104·55	0·004665	0·000457	0·237	
50	134·30	11·18	123·12	0·005491	0·000499	0·243	
End.	180·50	15·71	164·79	0·007351	0·000701	—	
					Mittel	0·241	

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38.46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
3.0·0137 Mol HNO_3 im Liter: in 26 ccm befindet sich 0·001069.							
18.0·0137 Mol KNO_3 pro Liter:							
Versuch 154.							
$A = 181·2$.							
4	30·84	5·26	25·58	0·001141	0·000235	—	
8	52·20	7·73	44·47	0·001984	0·000345	0·273	
13	70·80	10·20	60·70	0·002707	0·000455	0·261	
19	86·35	12·53	73·82	0·003293	0·000559	0·247	2·86
25	97·55	13·76	83·79	0·003746	0·000614	0·255	
30	105·50	15·00	90·50	0·004037	0·000669	0·248	
End.	159·20	23·97	135·23	0·006039	0·001069	0·213	
					Mittel	0·251	
Versuch 155.							
$A = 181·2$.							
3	24·48	4·02	20·46	0·000913	0·000179	—	
7	48·40	6·80	41·60	0·001865	0·000304	0·205	
11	65·95	9·28	56·67	0·002538	0·000454	0·226	
16	80·66	10·67	69·99	0·003122	0·000476	0·280	2·86
21	92·81	12·06	80·75	0·003602	0·000538	0·280	
25	100·30	13·14	87·16	0·003887	0·000586	0·268	
35	113·60	14·84	98·76	0·004405	0·000665	0·265	
End.	160·60	23·20	137·40	0·006128	0·001035	0·233	
					Mittel	0·251	

Bei der eben angeführten Versuchsreihe ist in einigen Fällen die Konzentration des zugefügten Salzes nämlich des KNO_3 sogar im Verhältnis 1 : 18 geändert worden. Es ist jedoch trotz dieser Konzentrationsänderung, des für die Geschwindigkeit der Doppelesterbildung am meisten massgebenden Faktors, kein unzulässiger Gang in den Reaktionskonstanten $\left(\frac{1}{38.46^{2/3}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$, bzw. $\frac{k_G}{k_D}$ zu konstatieren. Noch bei solchen und ähnlichen Konzentrationsverschiedenheiten von Lösungen in bezug auf KNO_3 bekommen wir übereinstimmende Konstanten.

Die Veränderung der Geschwindigkeit, mit der sich der Doppelester bildet, scheint durch die blosse Gegenwart vom KNO_3 verursacht zu sein. Wenn die Konzentration von KNO_3 sich durch irgend welche Ursache geändert hätte, dann müsste die Endleitfähigkeit einer Lösung, in der die Säure vollständig zugunsten des Doppelesters verschwunden ist, verschieden sein von der Leitfähigkeit, die ein entsprechender Nullversuch zeigen würde. In vielen Fällen ist aber bei 15° die Leitfähigkeit einer 50%-alkoholischen Lösung von bestimmtem

KNO_3-Gehalt[1]) verglichen worden mit der Endleitfähigkeit einer gleichen KNO_3-Lösung, in der nach Ablauf der Reaktion die Salpetersäure total verbraucht war; es haben sich in der Tat dabei keine messbaren Unterschiede ergeben.

Da die Lösung, nachdem die Reaktion sich abgespielt hat, in bezug auf die Konzentration des KNO_3 unverändert geblieben ist, so erweist sich die theoretische Möglichkeit, mit einer und derselben Salzlösung unzählige Male das Verschwinden der immer neu hinzugefügten Säure zustande zu bringen. So haben wir z. B. in Versuch 151, 150, 143, nachdem die Säure vollständig verschwunden war, und also keine messbaren Mengen Stickstoff sich mehr entwickelten, zu derselben Lösung von neuem 1 ccm HNO_3-Lösung hinzugefügt und sie zum Verschwinden, durch Doppelesterbildung, veranlasst (Versuch 153, 152, 145). Der Unterschied in den entwickelten Stickstoffmengen bei den Versuchen 151 und 153, bzw. 150 und 152, bzw. 143 und 145 ist in der Veränderung der Konzentration des für die entwickelte Menge hier allein massgebenden Faktors, des NO_3' zu sehen. Anstatt 26 waren in den Versuchen 153, 152, 145 jetzt 27 ccm Reaktionsgemisch vorhanden. Nur diese Konzentrationsänderung, die sich eben bei erneutem Säurezusatz nicht vermeiden lässt, beschränkt die experimentelle Möglichkeit der unveränderlichen synthetischen Wirkung von KNO_3. —

Viel frappanter sind aber die Verhältnisse in den folgenden Versuchen, wo ebenfalls bei 15° als katalysierende Säure HCl und als Zusatz KCl gebraucht war. Hier lassen sich im allgemeinen dieselben Gesetzmässigkeiten wahrnehmen, wie in der letzten Versuchsreihe obgleich die spezifische Neigung des Diazoesters zur Bildung des Chloressigesters aus seinen Bestandteilen viel grösser als die zur Bildung des Salpeteressigesters ist (S. 295).

Es sind auch hier die Konzentrationen der reagierenden Bestandteile aufs mehrfache variiert worden. Wir bekommen dennoch, wie es die Gleichung (2) verlangt, sehr gute Übereinstimmung der einzelnen Reaktionskonstanten $\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{4/5}}\right)\cdot\frac{k_G}{k_D}$, bzw. $\frac{k_G}{k_D}$ untereinander, was wieder auf die Richtigkeit der aufgestellten Differentialgleichungen schliessen lässt.

[1]) Die Leitfähigkeit einer 50%-alkoholischen Lösung wird durch die Gegenwart von Glykolsäureester nicht besonders merklich geändert. Näheres siehe: H. Lachs, Adiabatische und simultane Kinetik des Diazoessigesters, Verhandl. des Naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg (1910).

15°.

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38.46^{4/5}}\right)\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
0.0131 Mol HCl pro Liter: in 26 ccm findet sich 0.000343 Mol HCl:							
Versuch 165. $A = 92.24$.							
5	4.45	1.10	3.35	0.000150	0.000049	—	
10	8.70	1.59	7.11	0.000317	0.000071	0.0111	
17	14.57	2.22	12.35	0.000551	0.000099	0.0111	
27	20.81	2.93	17.88	0.000798	0.000131	0.0105	
42	27.91	3.51	24.40	0.001088	0.000157	0.0109	0.204
60	34.15	4.07	30.08	0.001342	0.000181	0.0108	
90	42.67	4.68	37.99	0.001694	0.000209	0.0108	
End.	92.24	6.75	85.49	0.003813	0.000301	0.0116	
					Mittel	0.0110	
Versuch 167. $A = 92.90$.							
3	2.65	0.87	1.78	0.000079	0.000039	—	
9	8.23	1.43	6.80	0.000303	0.000064	0.0105	
19	15.89	2.37	13.52	0.000603	0.000106	0.0109	
29	21.85	2.99	18.86	0.000841	0.000134	0.0107	
45	29.23	3.60	25.63	0.001143	0.000161	0.0110	0.200
65	35.85	4.19	31.66	0.001412	0.000187	0.0108	
93	43.05	4.76	38.29	0.001709	0.000213	0.0108	
116	47.30	4.96	42.34	0.001889	0.000221	0.0109	
End.	92.90	6.76	86.14	0.003842	0.000301	0.0105	
					Mittel	0.0108	
0.00131 Mol HCl pro Liter: in 26 ccm findet sich 0.000343 Mol HCl. $^3/_2$. 0.0131 Mol KCl pro Liter:							
Versuch 184. $A = 93.23$.							
6	5.91	1.77	4.14	0.000185	0.000079	—	
11	10.30	2.77	7.53	0.000336	0.000123	0.0108	
21	16.78	4.16	12.62	0.000563	0.000186	0.0108	
33	21.46	4.86	16.60	0.000740	0.000217	0.0121	0.204
53	25.84	5.86	19.98	0.000891	0.000262	0.0113	
70	28.04	6.33	21.71	0.000968	0.000282	0.0111	
End.	32.14	7.44	24.70	0.001102	0.000332	0.0101	
					Mittel	0.0110	
Versuch 186. $A = 93.23$.							
5	5.34	1.67	3.67	0.000164	0.000074	—	
10	9.82	2.72	7.10	0.000317	0.000121	0.0102	
25	18.31	4.46	13.85	0.000618	0.000199	0.0111	
40	23.08	5.33	17.75	0.000792	0.000238	0.0114	
55	25.84	6.05	19.79	0.000883	0.000270	0.0107	0.200
70	27.65	6.30	21.35	0.000952	0.000281	0.0111	
105	29.95	6.98	22.97	0.001025	0.000311	0.0103	
End.	31.66	7.44	24.22	0.001080	0.000332	0.0100	
					Mittel	0.0108	

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38.46^{4/5}}\right)\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
0·0131 Mol HCl pro Liter: in 26 ccm findet sich 0·000343 Mol HCl.							
3 . 0·0131 Mol KCl pro Liter:							
Versuch 175.							
A = 93·23.							
5	6·17	2·44	3·73	0·000166	0·000109	—	
30	18·78	6·33	12·45	0·000555	0·000282	0·0102	
50	21·72	7·03	14·69	0·000655	0·000313	0·0108	0·198
End.	23·71	7·47	16·24	0·000724	0·000333	0·0112	
					Mittel	0·0107	
Versuch 177.							
A = 93·23.							
5	6·10	2·37	3·73	0·000166	0·000106	—	
10	10·40	3·66	6·74	0·000301	0·000163	0·0113	
15	13·75	4·81	8·92	0·000398	0·000214	0·0099	
21	16·21	5·61	10·60	0·000473	0·000250	0·0098	0·195
33	19·45	6·33	13·12	0·000585	0·000282	0·0109	
40	20·60	6·60	14·00	0·000624	0·000294	0·0110	
End.	23·75	7·47	15·28	0·000682	0·000333	0·0101	
					Mittel	0·0105	
Versuch 182.							
A = 47·00.							
5	3·20	0·89	2·31	0·000103	0·000050	—	
12	6·77	2·17	4·60	0·000205	0·000097	0·0102	
18	9·25	2·92	6·33	0·000282	0·000130	0·0108	
28	12·40	4·03	8·37	0·000373	0·000178	0·0100	0·191
38	14·88	4·68	10·20	0·000455	0·000209	0·0104	
56	17·74	5·60	12·14	0·000542	0·000259	0·0098	
End.	23·94	7·33	16·61	0·000741	0·000327	0·0105	
					Mittel	0·0103	
2 . 0·0131 Mol HCl pro Liter: in 26 ccm 0·000686 Mol HCl:							
Versuch 169.							
A = 93·28.							
5	8·89	3·16	3·73	0·000255	0·000141	—	
11	19·20	4·90	4·30	0·000637	0·000219	0·0112	
21	30·70	6·62	24·08	0·001074	0·000295	0·0114	
31	38·80	7·67	31·13	0·001389	0·000342	0·0116	0·209
51	49·57	9·03	40·54	0·001808	0·000403	0·0114	
80	59·60	10·14	49·46	0·002206	0·000462	0·0108	
End.	93·28	12·76	80·52	0·003591	0·000569	0·0113	
					Mittel	0·0113	
Versuch 171.							
A = 94·32.							
6	11·35	3·37	7·98	0·000356	0·000150	—	
11	19·87	4·85	15·02	0·000670	0·000216	0·0109	
22	32·64	6·73	25·91	0·001156	0·000300	0·0114	
32	40·21	7·89	32·32	0·001442	0·000352	0·0109	
47	48·25	8·68	39·57	0·001865	0·000387	0·0124	0·208
70	57·05	9·83	47·22	0·002106	0·000438	0·0111	
105	65·44	10·71	54·73	0·002441	0·000478	0·0109	
End.	94·32	12·79	81·53	0·003637	0·000570	0·0112	
					Mittel	0·0112	

Zeit	$x+y$ in ccm	y in ccm	x in ccm	x in Mol	y in Mol	$\left(\frac{1}{38{\cdot}46^{4/5}}\right)\frac{k_G}{k_D}$	$\frac{k_G}{k_D}$
			2 . 0·0131 Mol HCl pro Liter: in 26 ccm 0·000686 Mol HCl.				
			$^3/_2$. 0·0131 Mol KCl pro Liter:				
			Versuch 188.				
			A = 93·23.				
5	10·87	3·93	6·94	0·000310	0·000176	—	
10	18·88	6·25	12·63	0·000563	0·000297	0·0096	
16	25·75	7·90	17·85	0·000796	0·000352	0·0105	
22	30·99	8·89	22·10	0·000986	0·000379	0·0114	0·197
30	35·76	10·14	25·62	0·001143	0·000452	0·0109	
45	41·69	11·56	30·40	0·001356	0·000516	0·0107	
End.	57·30	14·87	42·43	0·001892	0·000663	0·0104	
					Mittel	0·0106	
			Versuch 190.				
			A = 93·23.				
5	10·11	3·74	6·37	0·000284	0·000167	—	
15	24·98	7·77	17·22	0·000768	0·000347	0·0102	
20	29·37	8·62	20·75	0·000926	0·000384	0·0110	
30	32·87	10·04	22·83	0·001018	0·000448	0·0099	
40	40·43	11·28	29·15	0·001300	0·000503	0·0107	
55	45·01	11·93	33·08	0·001476	0·000532	0·0113	0·200
75	48·92	12·66	36·26	0·001617	0·000564	0·0114	
100	51·78	13·26	38·52	0·001818	0·000591	0·0120	
155	55·50	14·25	41·25	0·001840	0·000636	0·0108	
180	55·88	14·30	41·58	0·001855	0·000638	0·0108	
End.	57·22	14·80	42·42	0·001892	0·000660	0·0104	
					Mittel	0·0108	
			3 . 0·0131 Mol HCl pro Liter: in 26 ccm findet sich 0·00103 Mol HCl.				
			Versuch 173.				
			A = 94·30.				
4	13·04	4·87	8·17	0·000364	0·000217	—	
16	36·94	10·09	26·85	0·001198	0·000450	0·0106	
20	42·61	10·88	31·73	0·001415	0·000485	0·0114	
30	52·16	12·67	39·49	0·001761	0·000565	0·0110	0·198
42	59·72	13·86	45·86	0·002045	0·000618	0·0110	
60	67·18	14·98	52·20	0·002328	0·000668	0·0109	
End.	94·30	18·18	76·12	0·003395	0·000811	0·0109	
					Mittel	0·0109	

Wie die Endresultate der angegebenen Versuchsreihen zeigen, sind die betrachteten Verhältnisse bei der Bildung des Salpeter-, bzw. Chloressigesters durch die von uns entwickelte Gleichung (2) quantitativ beherrscht worden.

3. Wert der Geschwindigkeitskonstante k_D der Salpeteressig- bzw. Chloressigesterbildung.

Nachdem das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $\frac{k_G}{k_D}$ der beiden betrachteten Simultanreaktionen ermittelt wurde, brauchen

wir nur aus solchen Versuchen, bei denen der Katalysator in unmerklichen Mengen verschwindet, den Wert k_G der Geschwindigkeitskonstante der Glykolsäureesterbildung zu entnehmen, um den gesuchten Wert k_D der Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des Salpeter-, bzw. des Chloressigesters zu finden. Solche Versuche sind von uns angestellt und an anderer Stelle[1]) ausführlich beschrieben worden; es haben sich folgende Zahlen für die Geschwindigkeit der Glykolsäureesterbildung ergeben:

15°.

ca. 0·2 g Diazoessigester in 26 ccm 50-Gewichts-% Äthylalkohol.

0·0137 Mol HNO_3 im Liter		k
„		0·0116
„		0·0116
„		0·0115
„		0·0119
„		0·0119
„		0·0119
„		0·0117
	Mittel	0·0117

0·00685 Mol HNO_3 im Liter	k
„	0·0060
„	0·0060
„	0·0060
„	0·0059

Die Geschwindigkeitskonstante k_G der Glykolsäureesterbildung ist aber gleich dieser bei 15° bei bekannten Säurekonzentrationen gefundenen Geschwindigkeitskonstanten k, dividiert durch die zugehörige Säurekonzentration, also $k_G = \frac{k}{\text{Katalysator}}$ also, wie aus der eben angegebenen Tabelle folgt, ist $k_G = 0·854 \left(= \frac{k}{0·0137} = \frac{0·0117}{0·0137}\right)$.

An der Hand dieses Wertes und der in Kap. III 2 ermittelten Verhältnisse $\frac{k_G}{k_D}$ bekommen wir folgende Zahlen, die zugleich eine Übersicht der Resultate dieses Kapitels liefern.

---

[1]) H. Lachs Adiabatische und simultane Reaktionskinetik des Diazoessigesters, Verhandl. des Naturhist.-Med. Vereins zu Heidelberg, 1910.

Salpeteressigester. 15°.

Versuch Nr.	Konzentrationen	$\frac{k_G}{k_D}$	k_D
95	0·0137 Mol HNO_3 pro Liter	2·91	—
97	„	2·68	0·319
99	„	2·72	0·314
115	„	2·70	0·316
96	„ + 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter	2·82	0·303
98	„ „	2·66	0·321
112	„ + 3 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter	2·42	0·353
114	„ „	2·48	0·344
117	„ + 6 · 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter	2·41	0·354
151	„ „	2·55	0·335
153	„ „	2·43	0·351
150	„ „	2·61	0·327
152	„ „	2·50	0·342
136	„ + 9 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter	2·72	0·314
118	„ „	2·57	0·332
119	„ „	2·64	0·324
137	„ + 12 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter	2·37	0·360
139	„ „	2·54	0·336
141	„ „	2·66	0·321
143	„ „	2·44	0·350
145	„ „	2·60	0·328
149	„ „	2·53	0·337
101	2 . 0·0137 Mol HNO_3 pro Liter	2·54	0·336
103	„	2·68	0·319
100	„ + 2 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter	2·81	0·304
102	„ „	2·72	0·314
127	„ + 12 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter	2·34	0·364
129	„ „	2·35	0·363
131	„ „	2·36	0·361
133	„ + 18 . 0.0137 Mol KNO_3 pro Liter	2·64	0·324
135	„ „	2·63	0·324
105	3 . 0·0137 Mol HNO_3 pro Liter	2·42	0·352
109	„	2·64	0·324
104	„ + 3 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter	2·36	0·361
108	„ „	2·74	0·312
154	„ + 18 . 0·0137 Mol KNO_3 pro Liter	2·86	0·299
155	„ „	2·86	0·299

Chloressigester. 15°.

Versuch Nr.	Konzentrationen	$\frac{k_G}{k_D}$	k_D
165	0·0131 Mol HCl pro Liter	0·204	4·19
167	„	0·200	4·27
184	„ + $^3/_2$. 0·0131 Mol KCl pro Liter	0·204	4·19
186	„ „	0·200	4.27
175	„ + 3 . 0·0131 Mol KCl pro Liter	0·198	4·31
177	„ „	0·195	4·38
182	„ „	0·191	4·47
169	2 . 0·0131 Mol HCl pro Liter	0·209	4·09
171	„	0·208	4·11
188	„ + $^3/_2$. 0·0131 Mol KCl pro Liter	0·197	4·33
190	„ „	0·200	4·27
173	3 . 0·0131 Mol HCl pro Liter	0·198	4·31

Vergleicht man die erste Tabelle, welche die Geschwindigkeitskonstante k_D der Bildung des Salpeteressigesters darstellt, mit der zweiten,

die sich auf die Geschwindigkeitskonstante k_D der Bildung des Chloressigesters bezieht, so ist der quantitative Unterschied in dem zeitlichen Verlaufe dieser beiden Reaktionen nach demselben Gesetze augenfällig.

Schluss.

Die Aufgabe dieser Arbeit war es, den Verlauf zweier Simultanreaktionen, der Entstehung des Salpeteressigesters, bzw. des Chloressigesters neben der des Glykolsäureesters, von denen die eine den Katalysator der andern verbraucht, quantitativ zu charakterisieren.

Es ist zuerst der Einfluss jedes der Bestandteile der betrachteten Reaktionen auf ihre kinetischen Verhältnisse ausführlich studiert worden. Dabei hat sich gezeigt, dass bei konstanter Konzentration an Diazoessigester und HNO_3, bzw. HCl und verschiedener Konzentration an NO_3', bzw. Cl':

1. die katalysierende Wirkung des $H^{\cdot}$-Ions um so mehr zurücktritt, je mehr NO_3', bzw. Cl' die Lösung enthält;
2. die betreffende Säure um so rascher verschwindet, und dass sich um so weniger N_2 entwickelt, je mehr NO_3', bzw. Cl' hinzugefügt wird;
3. die schliesslich entwickelte Stickstoffmenge bei gleicher $H^{\cdot}$-Konzentration und verschiedener NO_3'-, bzw. Cl'-Konzentration unabhängig von der Konzentration des Diazoessigesters ist und allein nur von der Konzentration des Anions abhängt.

Es ist auch konstatiert worden, dass:

4. die beschleunigende Wirkung des hinzugefügten KNO_3, bzw. KCl für das Verschwinden des Katalysators allein auf ihrer Gegenwart beruht, und dass sich also die theoretische Möglichkeit erweist, mit einer und derselben Salzlösung unzählige Male das Verschwinden der immer neu hinzugefügten Säure zustande zu bringen;
5. der Doppelester kann beim Schlusse der Stickstoffentwicklung nur in solchen Lösungen bestehen, welche das ihn bildende freie Anion enthalten[1]).

[1]) Diese Tatsache, mit den eben angegebenen Resultaten verbunden, scheint mir darauf hinzudeuten, dass in unserm Falle bei der katalytischen Wirkung des $H^{\cdot}$ dem Doppelester vielleicht die Rolle eines vermittelnden Zwischenproduktes zukommt. Mit andern Worten, dass der katalysierende Charakter der Säure bei der Zersetzung des Diazoessigesters möglicherweise seinen Grund in der vorübergehenden Bildung, bzw. Zersetzung der Doppelester hat. Wenn daher unter be-

An der Hand dieser Erfahrungen und der Methode, die das Koexistenzprinzip liefert, ist erstens das Verhältnis $\frac{k_G}{k_D}$ der Geschwindigkeitskonstanten der Doppelesterbildung zu der der Glykolsäureesterbildung für die beiden betrachteten Reaktionen in 50%-(Gewicht) Alkohol bei 15° zahlenmässig bestimmt, dann aber auch die Geschwindigkeitskonstante k_D selbst ermittelt worden. Es hat sich ergeben:

1. dass unser Beobachtungsmaterial sich gut durch die entwickelten Gleichungen beherrschen lässt, sogar starke Variation der Reaktionsbedingungen, wie z. B. Änderung der Konzentration von KNO_3 im Verhältnis 1:18 hatte keine systematischen Abweichungen von der geprüften Formel erkennen lassen;
2. dass die Geschwindigkeit der Doppelesterbildung sich weniger mit der Konzentration des NO_3', bzw. Cl'-Ions ändert, als es gewöhnlich bei chemischen Reaktionen nach dem Massengesetze der Fall ist; der Exponent n für die Konzentration des Salpeterions ist nämlich nur gleich $^2/_3$, der für die des Chlorions nur gleich $^4/_5$ gefunden worden;
3. dass die Geschwindigkeitskonstante k_D für Chloressigesterbildung mehr als zehnmal grösser ist als die Geschwindigkeitskonstante k_D für die Bildung des Salpeteressigesters.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. G. Bredig, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

---

stimmten Bedingungen sich Doppelester am Schlusse der Reaktion schliesslich in erheblichen Mengen gebildet hat, so würde er hiernach seine Entstehung einem stationären Gleichgewichte zwischen der Geschwindigkeit seiner Bildung und der seiner Wiederzersetzung verdanken. Um diese meine Hypothese zu prüfen, müsste man zunächst die Geschwindigkeit der Umsetzung des Doppelesters zu Glykolsäureester und Säure in wässerigen und alkoholischen Medien unter entsprechenden Umständen bestimmen.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium. Januar 1910.

Über Dreistoffsysteme mit einem ternären Übergangspunkt im Schmelz- und Erstarrungsdiagramm.

Das ternäre System *Pb—Cd—Hg*. (Ergänzung.)

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 15 Figuren und 1 Tafel im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 10.)

Einleitung.

Die Einteilung ternärer Legierungen und Dreistoffsysteme überhaupt erfolgt am besten nach der Anzahl der auftretenden festen Phasen. Die Dreistoffsysteme mit einer festen Phase sind eingehend von Schreinemakers[1]) untersucht. Es sind dies die ternären Mischungen vollständiger Isomorphie. Von mir sind dann[2]) die Komplikationen dieser Systeme vollständiger Isomorphie untersucht, wenn zwar nur eine Art fester Mischung im ternären Systeme, in den binären Systemen jedoch Mischungslücken vorhanden sind.

Die Systeme alsdann mit zwei verschiedenen festen Phasen sind in theoretischer Hinsicht ebenfalls als vollständig bekannt anzusehen. Die (seltenen) Fälle in welchen nur in einem binären Systeme Mischkristalle auftreten, sind auch von Schreinemakers untersucht und von Sahmen und v. Vegesack[3]) in bezug auf ihr thermisches Verhalten genauer behandelt. Bilden sich zwei verschiedene ternäre Mischkristalle, so kann man das von mir für die isomorphen Mischungen angegebene Verhalten direkt auch auf den Fall übertragen, dass keine Isomorphie vorhanden ist.

Wichtiger als die ternären Systeme mit zwei festen Phasen sind die mit drei solchen. Am bekanntesten sind die, bei denen ein ternäres Eutektikum auftritt. Ihr Verhalten ist sehr eingehend theoretisch und auch praktisch erforscht. Ein anderer Fall ist der, welcher hier behandelt werden soll, bei dem ein ternärer Übergangspunkt auftritt. Zu dieser Art gehört das von mir untersuchte System *Pb—Cd—Hg*[4]), doch ist die von mir dort gegebene theoretische Erklärung in einigen Punkten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 513—555 (1905).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 641—667 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 257—283 (1907).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 399—412 (1907).

zu ändern und durch das folgende zu ersetzen. Ein ähnliches Verhalten wie *PbCdHg* werden auch die Systeme *SnCdHg* und *ZnCdHg*[1]) zeigen. Auch Schmelzen dreier Salze können ein solches Verhalten zeigen, wie z. B. die gemischten Nitrate von *Ag*, *K*, *Na*, bei denen zwischen $AgNO_3$ $NaNO_3$[2]) ein Übergangspunkt vorhanden ist, während die andern beiden binären Systeme Eutektika bilden. Die Systeme *PbTlAg* und *PbTlCd*, welche auch drei verschiedene feste Phasen bilden, sind noch durch das Maximum im Schmelzsystem *PbTl* und die dadurch bedingte Veränderung des ternären Systemes kompliziert.

Noch in einem andern Falle können drei feste Phasen in einem Dreistoffsystem auftreten, und zwar dann, wenn eines der binären Systeme vollständige Mischbarkeit zeigt, das zweite ein Eutektikum (oder Übergangspunkt) besitzt und im dritten eine Verbindung auftritt. Solche Systeme sind bei den Legierungen, z. B. bei *AuPtTl, CdMgBi, CdMgPb, CdMgSn* und *CdMgZn* zu erwarten. Diese ternären Systeme lassen sich in zwei andere zerlegen, von denen in einem zwei, in dem andern drei feste Phasen auftreten.

Von den Dreistoffsystemen mit mehr als drei festen Phasen sind als theoretisch bekannt anzusehen alle die Mischungen, bei denen keine Mischkristalle auftreten. Beispiele finden sich besonders unter den wässerigen Lösungen in grosser Anzahl. Auch die ternären Mischungen, bei welchen zwei Stoffe Mischkristalle bilden, und mehr als drei feste Phasen vorhanden sind, kann man als vollständig bekannt ansehen. Beispiele finden sich besonders auch wieder unter den wässerigen Lösungen zweier Salze. Aber auch bei einigen Legierungen sind solche binärer Mischkristalle gefunden (*MgPbSn*)[3]).

Zu untersuchen bleiben also theoretisch nur noch einige Fälle mit ternären Mischkristallen. Eines der einfachsten liegt in dem System *Pb—Cd—Hg* vor. Bei komplizierten Systemen wird durch Zerlegung derselben in einfachere der Typus dieser Art häufiger wiederkehren. Auch aus diesem Grunde ist derselbe von Interesse.

Dreistoffsysteme mit einem ternären Übergangspunkt.

In den Figg. 1 bis 12 ist das Verhalten für einen konstruierten Fall dargestellt. Die Fig. 1 zeigt an, in welcher Art die binären Sy-

[1]) Nach einigen orientierenden Versuchen liegt die Temperatur des invarianten Gleichgewichtes bei *SnCdHg* und *ZnCdHg* zwischen 155 sowie 160°, und haben die Schmelzen die ungefähre Zusammensetzung $Sn_{27}Cd_{50}Hg_{23}$ und $Zn_{12}Cd_{45}Hg_{43}$.

[2]) Hissink, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 545 u. 520 (1900) und Retgers, ebenda **5**, 451 (1890).

[3]) v. Vegesack, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 367—416 (1907).

steme sich in das ternäre System fortsetzen. Die beiden eutektischen Punkte F und D und der Übergangspunkt E vereinigen sich zu Kurven, die in G zusammenlaufen. Nennt man die nach den drei Komponenten A, B und C kristallisierenden Mischkristalle α, β und γ, so gibt die Kurve DG die Flüssigkeiten an, welche gleichzeitig mit α und β im Gleichgewichte sind, EG solche mit β und γ und FG solche mit α und γ. Da F die Flüssigkeit tiefster Temperatur darstellt, so liegt die Temperatur von G zwischen der von F und E, sowie von F und D.

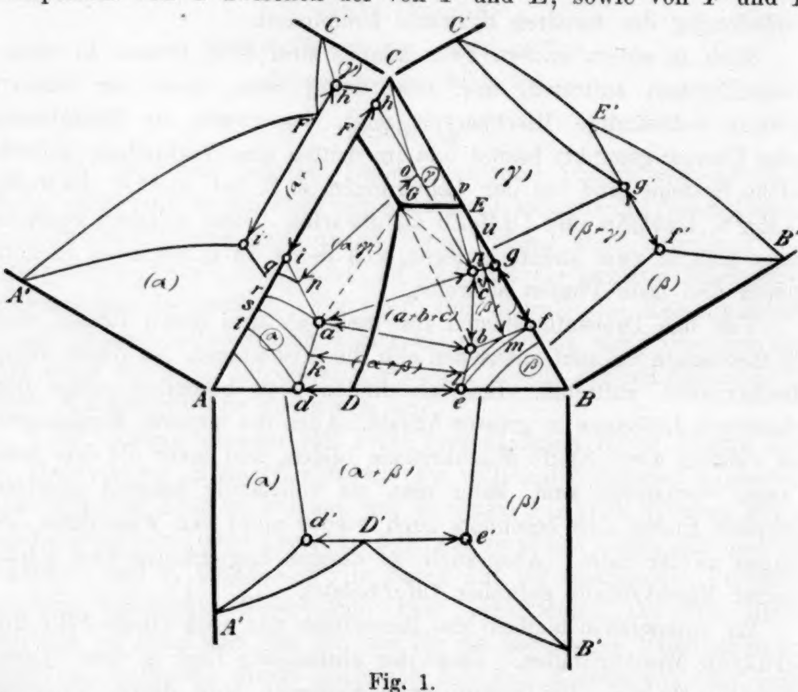


Fig. 1.

G ist die einzige Flüssigkeit, welche mit drei festen Phasen (a, b und c) im Gleichgewichte ist. Sie bezieht sich auf das invariante Gleichgewicht. Ihrer Zusammensetzung nach liegt G ausserhalb des Dreiecks abc. Nach vollständigem Erstarren[1]) bestehen alle Mischungen innerhalb abc aus drei, innerhalb $abde$, $bcfg$ und $acih$ aus zwei und innerhalb $Adai$, $Bfbe$ und $Chcg$ nur aus einem festen Bestandteil. In den Gebieten mit zwei festen Bestandteilen sind die zugehörigen Mischkristalle durch Doppelpfeile angedeutet (z. B. kl, mn, op). In den Gebieten mit einem Bodenkörper sind Kurven eingezeichnet, welche Mischungen gleicher Schmelztemperatur angeben (z. B. dt, ko, ar, pq in $Adai$

[1]) Bei stetem Gleichgewicht zwischen Schmelze und Bodenkörper.

oder *ef*, *lm* in *Bfbc* und *nu*, *cv*, *ol* in *Chcg*). In dem ternären Gebiete besitzt man also ein Flächengebiet, welches sich aus sieben Teilen zusammensetzt, und welches die Schmelztemperaturen aller möglicher Mischungen umfasst. Die Erstarrungstemperaturen lassen sich für alle Mischungen zu drei verschiedenen Flächen zusammenfassen (*ADGF*, *BEGD* und *ECFG*), welche flüssige Mischungen angeben, die mit je einem der drei verschiedenen Mischkristalle im Gleichgewichte sind. In Fig. 2 sind einige Flüssigkeitsisothermen gezeichnet (*HDE*, *IKLM*, *NGO*, *PQC*). Die Dreiecke *Kkl*, *Lmn* und *Qpo* zeigen Gleichgewichte zwischen einer Flüssigkeit und zwei Mischkristallen an. Mit Änderung der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht von Flüssigkeit und zwei Bodenkörpern: *Kkl* geht über in *Gab*, *Lmn* in *Gbc* und *Qpo* in *Gac*. Ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen den Gleichgewichten einer Flüssigkeit mit zwei Bodenkörpern auf den Kurven *DG* und *FG* gegenüber *EG*. Zeichnet man die Dreiecke, welche die Zugehörigkeit von Flüssigkeit mit zwei Bodenkörpern angeben, so liegt die Kurve *EG* vollständig ausserhalb der Dreiecke, während bei *FG* und *DG* ein Stück dieser Kurven in den Dreiecken liegt. Dieses bedingt ein verschiedenes Verhalten beim Erstarren.

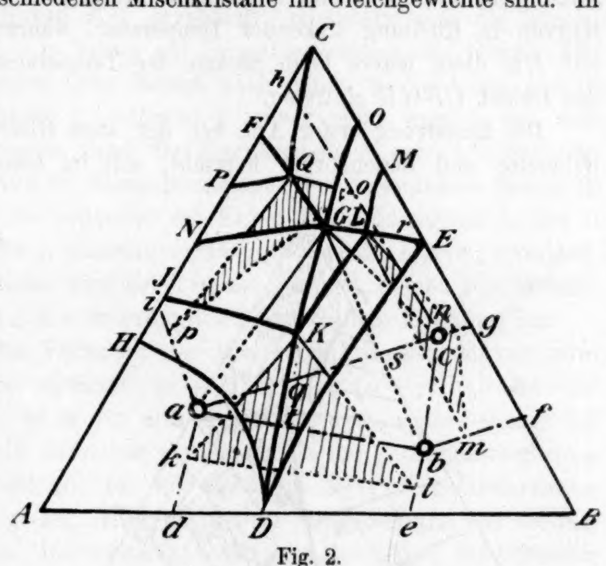


Fig. 2.

Die Art der Erstarrung der verschiedenen ternären Mischungen ist aus dem vorher Auseinandergesetzten zu erkennen. Betrachtet man zuerst die Erstarrung zweiter Art, d. h. diejenige, bei der die Mischungen fest werden, ohne dass Gleichgewicht mit etwa vorhandenen Bodenkörpern herrscht, so lassen sich auf den Erstarrungsflächen Kurven ziehen, welche den Verlauf der Schmelzen angeben. Auf der Fläche *ADG* beginnen alle im Punkte *A* und laufen nach Punkten der Kurven *DG* und *GF* derart, dass ihre Richtung in jedem Punkte die der Ver-

bindungsgeraden flüssig-fest für die Temperatur des Gleichgewichtes hat. Ähnlich ist der Verlauf bei $BEGD$, in B beginnen die Kurven und laufen nach Punkten auf DG und GE. Auf der Erstarrungsfläche $CFGE$ dagegen beginnen die Kurven in Punkten auf GE und endigen auf GF. Die Kurve GE ist eine Übergangslinie, während DG und GF eutektische Kurven sind. Flüssige Mischungen, die ihrer Zusammensetzung nach auf DG und FG liegen, durchlaufen beim Erstarren diese Kurven in Richtung sinkender Temperatur, während die Mischungen auf EG diese Kurve beim Sinken der Temperatur verlassen und in das Gebiet $CFGE$ eintreten.

Die Erstarrung erster Art, bei der stets Gleichgewicht zwischen Schmelze und Bodenkörper herrscht, soll im besondern an den Mischungen auseinandergesetzt werden, welche auf Geraden liegen, die von C ausgehen. Man hat so den Übergang eines Systemes mit einem Eutektikum zu einem solchen mit einen Übergangspunkt. Die Fig. 3 zeigt die Zusammensetzung der Mischungen, und die Figg. 4 bis 12 zeigen die Art des Erstarrens an.

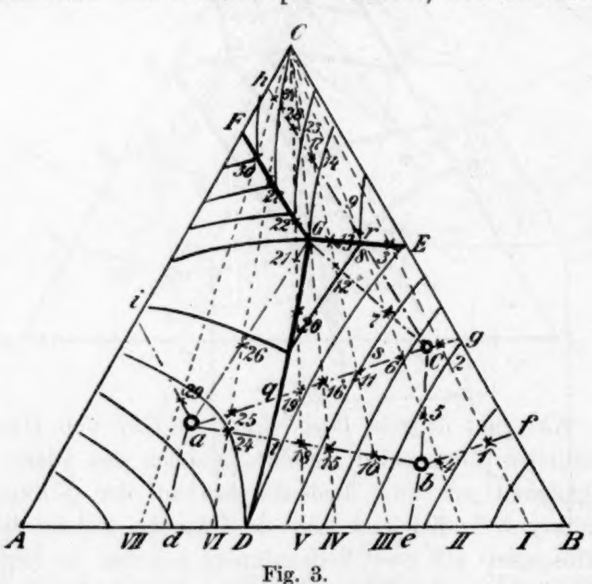


Fig. 3.

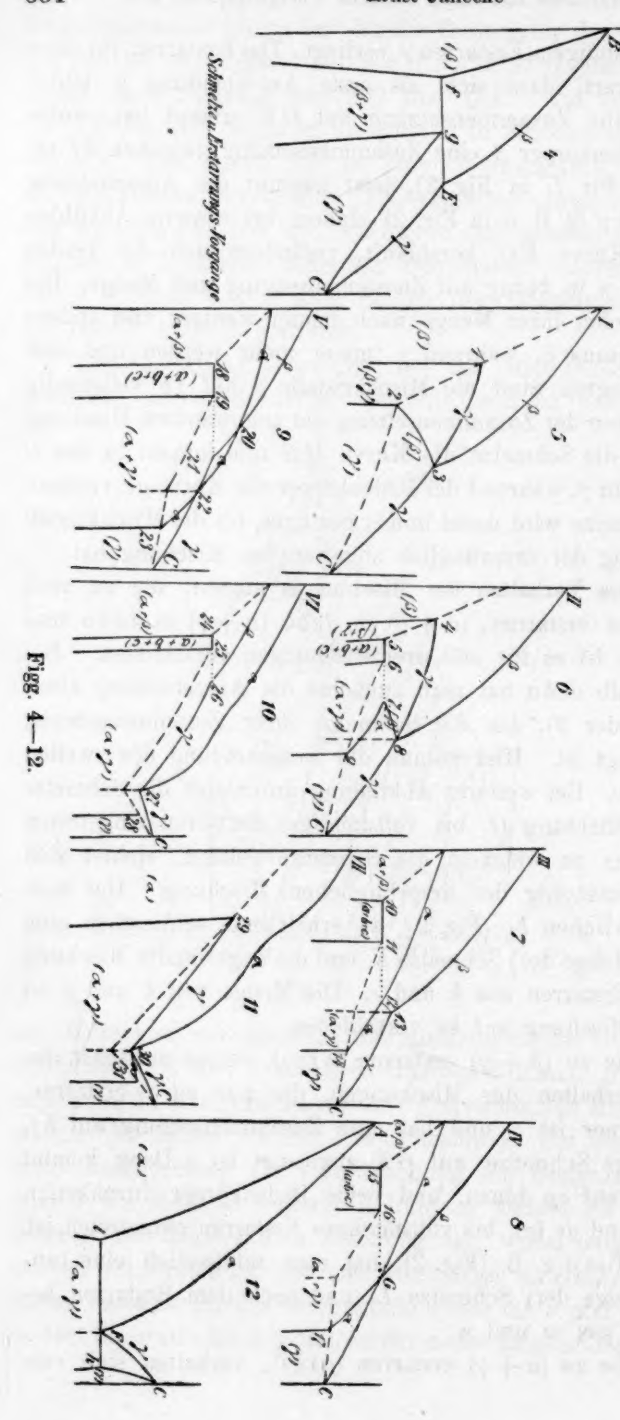
Betrachtet man zunächst die Mischungen, die zu homogenen Mischkristallen α, β und γ erstarren (innerhalb $Adai$, $Bfbe$ und $Chcg$), so zeigen die zu Mischkristallen α und β erstarrenden Mischungen ein etwas anderes Verhalten als die Mischkristalle γ. Bei ihnen bildet sich als erste Ausscheidung für jede Mischung ein bestimmter Mischkristall α oder β, der sich bei weiterer Abkühlung ändert, bis er die Zusammensetzung der angewandten Mischung hat, wobei dann vollständiges Erstarren eingetreten ist. Bei den Mischungen innerhalb $ChrE$ ist das Verhalten dasselbe für die Mischristalle γ wie für α und β. Bei Mischungen in dem Intervall $rEcG$ jedoch ist der zuerst ausgeschiedene Mischkristall β,

während nach vollständigem Erstarren γ vorliegt. Das Erstarren für diese Mischungen ist derart, dass sich als erste Ausscheidung β bildet, bis die Schmelze eine Zusammensetzung auf GE erlangt hat, wobei der vorhandene Bodenkörper β eine Zusammensetzung zwischen bf erlangt hat (z. B. m für L in Fig. 2), jetzt beginnt die Ausscheidung eines Mischkristalles γ (z. B. n in Fig. 2). Indem bei weiterm Abkühlen die Schmelze die Kurve EG herabläuft, verändern sich die beiden Bodenkörper β und γ in bezug auf Zusammensetzung und Menge. Die Mischkristalle β werden ihrer Menge nach immer weniger und ändern sich auf fb in Richtung b, während γ immer mehr werden und sich auf gc nach c bewegten. Sind die Mischkristalle β auf fb vollständig verschwunden, was von der Zusammensetzung der angewandten Mischung abhängt, so verlässt die Schmelze die Kurve GE und kommt in das C benachbarte Gebiet für γ, während der Bodenkörper die Kurve gc verlässt. Die Menge der Schmelze wird dabei immer geringer, bis der Mischkristall die Zusammensetzung der ursprünglich angewandten Mischung hat.

Was alsdann das Verhalten der Mischungen angeht, die zu zwei Arten Mischkristallen erstarren, $(\alpha + \beta)$ in $deba$ $(\alpha + \gamma)$ in $iahn$ und $(\beta + \gamma)$ in $bfgc$, so ist es für alle drei Mischungen verschieden. Bei Mischungen innerhalb $deba$ hat man zunächst die Ausscheidung eines Mischkristalles (α oder β), bis die Schmelze ihrer Zusammensetzung nach auf DG gelangt ist. Hier kommt die Ausscheidung des zweiten Mischkristalles hinzu. Bei weiterer Abkühlung durchläuft die Schmelze die Kurve DG in Richtung G, bis vollständiges Erstarren eingetreten ist. Der Punkt, bis zu welchem die Schmelze gelangt, richtet sich nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung. Hat man z. B. eine solche zwischen ke (Fig. 2), so erhält man schliesslich eine (unendlich geringe Menge der) Schmelze K, und die angewandte Mischung besteht nach dem Erstarren aus k und e. Die Menge von k und e ist je nach Lage der Mischung auf ke verschieden.

Mischungen, die zu $(\beta + \gamma)$ erstarren $(bfgc)$, zeigen zunächst das vorher erörterte Verhalten der Mischungen, die nur zu γ erstarren. Der erste Bodenkörper ist β und hat eine Zusammensetzung auf bf, wenn die zugehörige Schmelze auf GE angelangt ist. Dann kommt der Mischkristall γ auf cg hinzu, und beide Bodenkörper durchlaufen die Kurven bf (β) und gc (γ), bis vollständiges Erstarren eingetreten ist. Für Mischungen auf mn z. B. (Fig. 2), hat man schliesslich eine (unendlich geringe Menge der) Schmelze L, und nach dem Erstarren besteht die Mischung aus m und n.

Mischungen, die zu $(\alpha + \gamma)$ erstarren $(achi)$, verhalten sich ver-



Figg. 4—12.

schieden für die Gebiete $FGai$, $FGrh$, Gcr und acG. In den beiden ersten kommt zunächst ein Mischkristall (α oder γ) zur Ausscheidung, bis sich daran, nachdem die Schmelze auf FG angelangt ist, die zweite Ausscheidung anschliesst. Mischungen zwischen op, z. B. bilden die Schmelze Q (unendlich wenig) und bestehen aus den Mischkristallen o und p. Bei den Mischungen des Gebietes Gcr ist β die erste Ausscheidung, die aber verschwindet, wenn die Schmelze auf Gr liegt, indem sich Mischkristalle γ gebildet haben. Die weitere Art des Erstarrens ist dann wie für Mischungen des Gebietes $FGrh$. Was sodann die Mischungen des Gebietes Gac anlangt, so bestehen sie alle bei der

Temperatur des invarianten Gleichgewichtes schliesslich aus der Schmelze G und den beiden Mischkristallen a und c. Die Schmelze ist hierbei entweder beim Durchlaufen von gG oder rG zu G geworden. Bei weiterer Wärmeentziehung verwandeln sich a und c auf ai und ch in Richtung i und h und die zugehörige Schmelze auf GF in Richtung F bis zum vollständigen Erstarren.

Was sodann die Mischungen in abc angeht, die zu den drei Mischkristallen a, b, c erstarren, so ist das Verhalten für aqt, $qtbs$ und bcs verschieden. Alle Mischungen bestehen aber, nachdem die Schmelze G eben erreicht ist, aus dieser und den beiden Mischkristallen b und entweder a oder c als Bodenkörper. Bei dieser jetzt vorhandenen Temperatur des invarianten Gleichgewichtes vollzieht sich bei Wärmeentziehen und konstanter Temperatur die Umsetzung: Mischkristall b + Schmelze G = Mischkristall a + Mischkristall c. Der bei allen Mischungen vorhandene Mischkristall b verschwindet teilweise und um so mehr, je mehr Schmelze G vorhanden ist. Nach vollständigem Verschwinden von G, d. h. nach eingetretenem Erstarren, hat man alsdann eine Mischung von a, b und c, deren Mengenverhältnis sich nach der ursprünglich angewandten Mischung richtet.

Aus dem Vorhergehenden ersieht man also, dass einige Mischungen nur eine Verzögerung beim Beginn des Erstarrens zeigen, andere ausser dieser eine zweite beim Auftreten einer zweiten Art Bodenkörper, eine dritte Art zeigt ausser diesen beiden noch ein Halten bei der Temperatur des invarianten Gleichgewichtes der drei festen Phasen mit ihrer Schmelze (und Dampf). Die Erstarrung vollzieht sich bei allen Mischungen ausserhalb des Dreiecks abc allmählich, die der Mischungen in diesem dagegen für sämtliche Mischungen bei konstanter Temperatur.

Fasst man nun das Erstarren von Mischungen, die auf Geraden liegen, die durch C gehen, in einem Diagramm zusammen, so erhält man die Figg. 4 bis 12. Die angegebenen Zahlen und Buchstaben entsprechen denen der Fig. 3. Fig. 4 zeigt das binäre Diagramm mit einem Übergangspunkte. Es sind an die Kurven die sich ausscheidenden Bestandteile angeschrieben. In Klammern stehen dann die schliesslich vorhandenen Bestandteile der erstarrten Mischungen. Die Fig. 5 zeigt die Veränderung auf Zusatz von wenig des Körpers A. Die jetzt angegebenen Mischkristalle β und γ enthalten alle drei Komponenten. Das Verschwinden der Mischkristalle β vollzieht sich nicht mehr bei konstanter Temperatur, sondern in einem Intervall (2, 3). Die Kurve $3\,C$, welche die primäre Ausscheidung von Mischkristallen in diesem Intervall angibt, setzt sich von 3 bis 1 kontinuierlich fort und bezeichnet

hier auch sekundäre Ausscheidung. Die Temperaturen, bei welchen das Erstarren vollendet ist, sind zu gestrichelt gezeichneten Kurven zusammengezogen. Die folgenden Bilder zeigen dann aber weitern Übergang bis zu dem binären Systeme mit Eutektikum (Fig. 12). Die Art der Bodenkörper verändert sich von Fig. 4 bis 12, wie die eingeklammerten Buchstaben zeigen. Ausserdem zeigen die Figuren, in welcher Art die Kurven sich kontinuierlich fortsetzen, wenn eine Kristallart in einem Teile als erste Ausscheidung, in einem andern als zweite auftritt. Hierbei ist zu bemerken, dass, im Falle eine zweite Ausscheidung angegeben ist, ausser dieser die nicht angegebene frühere Ausscheidung des andern Mischkristalles sich gleichzeitig mit der zweiten Ausscheidung vollzieht.

Die Figuren bedürfen wohl weiter keiner Erklärung. Man ersieht aus ihnen, wie man die Punkte des Druckes *ABC* bei Systemen dieser Art aus den verschiedenen Kurven finden und damit das ganze Zustandsbild konstruieren kann. An dem System *Pb — Cd — Hg* soll dieses auseinandergesetzt werden.

Das System *Pb—Cd—Hg*.

Das von mir früher untersuchte System *Pb—Cd—Hg*[1]) gehört dem vorher erörterten Typus an. In der frühern Darstellung ist angenommen, dass mehr als drei Arten von Fremdkörpern auftreten können. Dieses ist jedoch nicht der Fall, und ist die dort gegebene theoretische Darstellung durch die vorstehende allgemeine Behandlung von Dreistoffsystemen mit einem ternären Übergangspunkt zu ersetzen.

Die angegebenen Temperaturangaben führen dann zu den Figg. 13 bis 15, die nur wenig von den früher gegebenen Figuren abweichen. Die Fig. 13 entspricht durchaus der Fig. 1, doch sind in dieselbe noch die auf die Erstarrung bezüglichen Isothermen von 10 zu 10° eingetragen. Man erkennt, wie die Gebiete der nach *Hg* und *Cd* kristallisierenden ternären Mischkristalle *Hgcg* und *Cdfbe* sich nur wenig von den binären Mischkristallen zwischen Cadmium und Quecksilber entfernen. Auch die Schmelze *G*, welche mit den drei Mischkristallen *a*, *b* und *c* im invarianten Gleichgewicht ist, liegt nahe der Kante *Cd—Hg*. Die Fig. 14 gibt für die Temperaturen von 100 und 230° das Gleichgewicht aller Schmelzen mit ihrem Bodenkörper an. Bei 100° hat man die Schmelzen *hi* mit den Bodenkörpern *lm* und die Schmelzen *ik* mit den Bodenkörpern *n—o* derart im Gleichgewicht, wie es die Verbindungslinien angeben. Die Schmelze *i* ist

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 399 (1907).

die einzige, welche sich gleichzeitig mit zwei Bodenkörpern im Gleichgewicht befindet. Alle Mischungen im Dreieck *mni* bestehen bei 100° aus diesen beiden Bodenkörpern *m* und *n* und der Schmelze *i*. Für 230° gehören die Schmelzen *pq* mit den Mischkristallen *st* und *gr* mit *uv* zusammen. Nur *q* ist bei dieser Temperatur gleichzeitig mit den beiden festen Mischungen *t* und *u* im Gleichgewicht. Durch diese beiden Figuren ist das Verhalten aller Mischungen erklärt. Diese Figuren wurden konstruiert nach den Ergebnissen der Erstarrung, die in den früher angegebenen Tabellen niedergelegt wurden. Auf S. 408

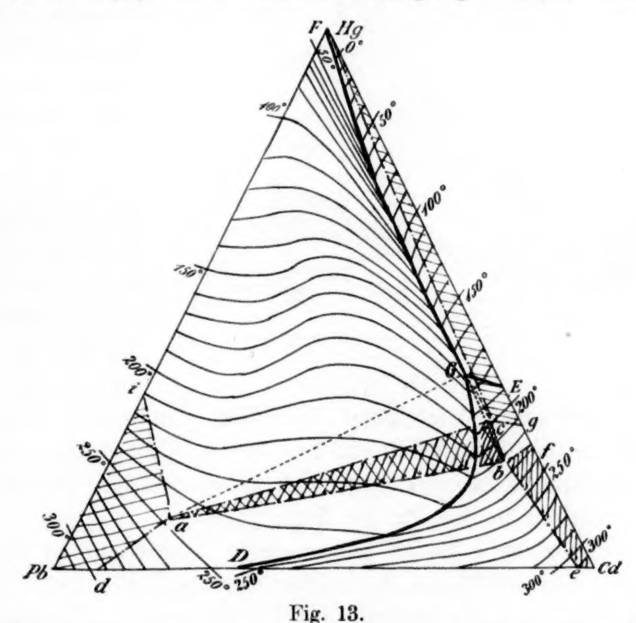


Fig. 13.

der Zeitschrift für physikalische Chemie 1907, Band 60, wurden die Zahlenergebnisse zu Kurven zusammengefasst, welche in der Fig. 15 etwas vervollständigt wiedergegeben sind (unter der Hinzufügung von *Pb—Hg*). Die Darstellung gibt den allmählichen Übergang des Systems *CdHg* in *PbHg* an. Mit Ausnahme der beiden *CdHg* benachbarten Mischungen $PdCd_{10}—Hg$ und $PbCd_8—Hg$ entsprechen die übrigen graphischen Darstellungen dem in Fig. 9 gegebenem Übergangstypus. Man erkennt, wie die nach *Pb* kristallisierten Mischkristalle teilweise erste Ausscheidnng, teilweise zweite sind. Die Durchschnittspunkte $\alpha\beta\gamma$ und $\delta\varepsilon\eta$ entsprechen Mischungen, die auf den Kurven *DG* und *GF* der Figg. 13 und 14 liegen. Sie sind vor allem geeignet, diese Kurven im Dreieck genau festzulegen. Die Punkte *wxyz* dienen dann dazu, die Gerade

UofM

ac im Dreieck festzulegen. Es stellen diese Punkte Mischungen dar, die noch gerade ein Halten bei der Temperatur des invarianten Gleichgewichtes zeigen. Die Punkte *mnop* dienen zur Bestimmung der Geraden *ab*. Zwischen *mw*, *nx*, *oy* und *pz* zeigt sich dieselbe Temperatur des vollständigen Erstarrens. Diese Temperatur führt alsdann dazu, die Schmelze zu finden, welche mit den drei Bodenkörpern *a*, *b* und *c* ein invariantes Gleichgewicht bildet. Man sucht den Knickpunkt auf, den die auf die Erstarrung bezüglichen Isothermen für diese Temperatur miteinander bilden (*G*). In der Fig. 15 fällt ein Teil der in Fig. 9 gezogenen Kurven in einem Punkt zusammen (*Hg*), weil die eutektische Mischung von *Pb*—*Hg* praktisch im Punkte *Hg* liegt.

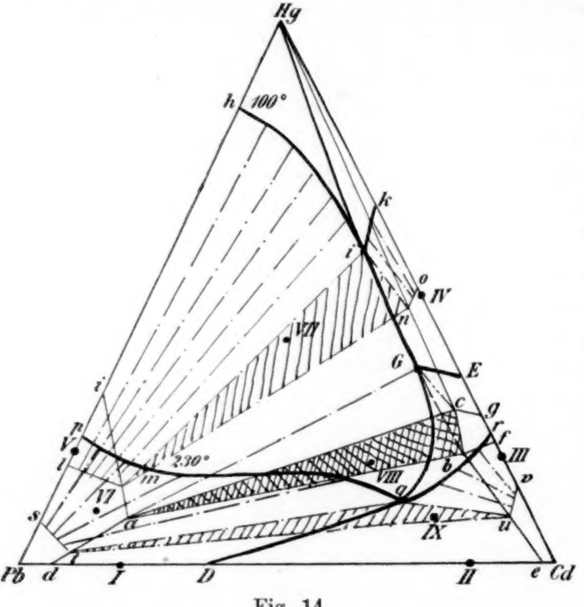


Fig. 14.

Die Schaubilder I bis IX geben einige mikroskopische Bilder der Legierungen und bestätigen das vorher Gesagte. Die Lage derselben ist in Fig. 14 durch die Zahlen I bis IX angegeben. Die Herstellung geschah in der Art, wie es von Puschin[1]) vorgeschlagen wurde. Die Quecksilberlegierungen lassen sich schlecht oder gar nicht polieren und ätzen, doch kann man verhältnismässig leicht Spiegelflächen erhalten, wenn man die Legierungen zur Reinigung von Oxyd mehrfach unter Paraffin oder Vaselinöl schmilzt und schliesslich zur ungestörten Erstarrung bringt. Auch die Legierungen von Cadmium mit Blei wurden derart behandelt und von den so hergestellten Legierungen Mikrophotographien gemacht. In Schaubild I gibt die rechteckige Struktur deutlich die Form der zuerst ausgeschiedenen hellen, regulären Bleikristalle an, die sich in dem dunklern Eutektikum befinden. Die Mischung hat die Zusammensetzung $Cd_{20}Pb_{80}$. Die Bleikristalle, die einen geringen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **36**, 241—254 (1903).

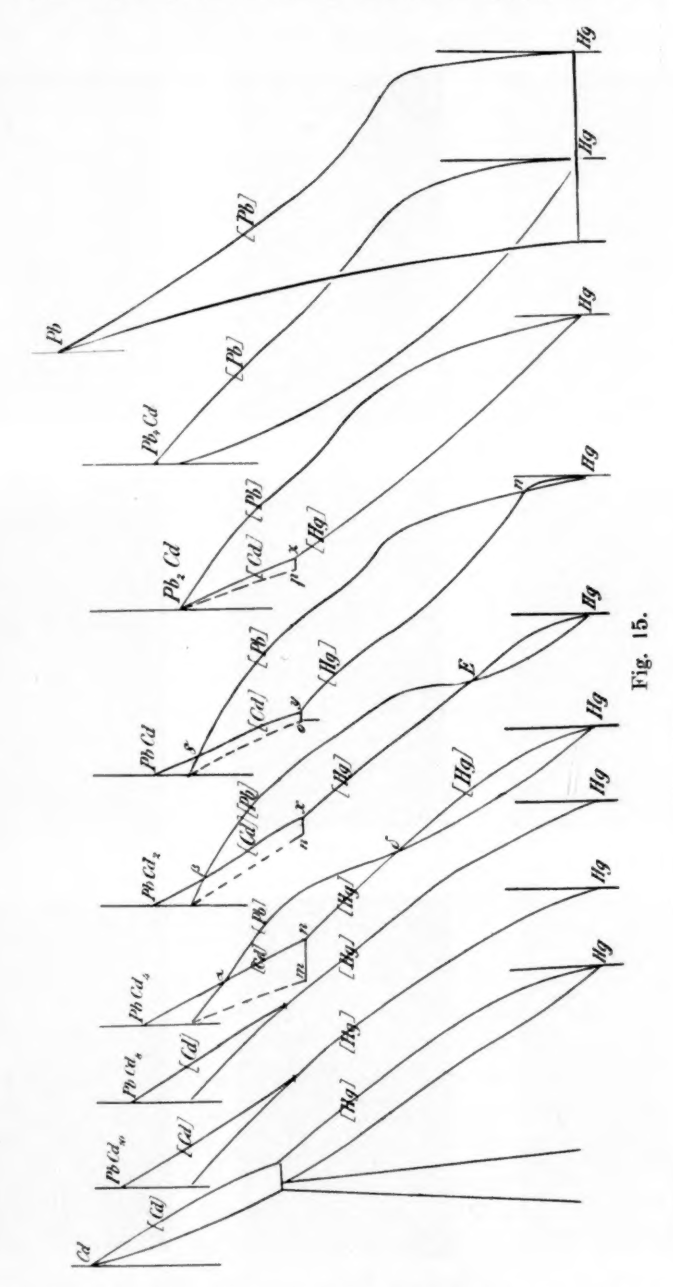
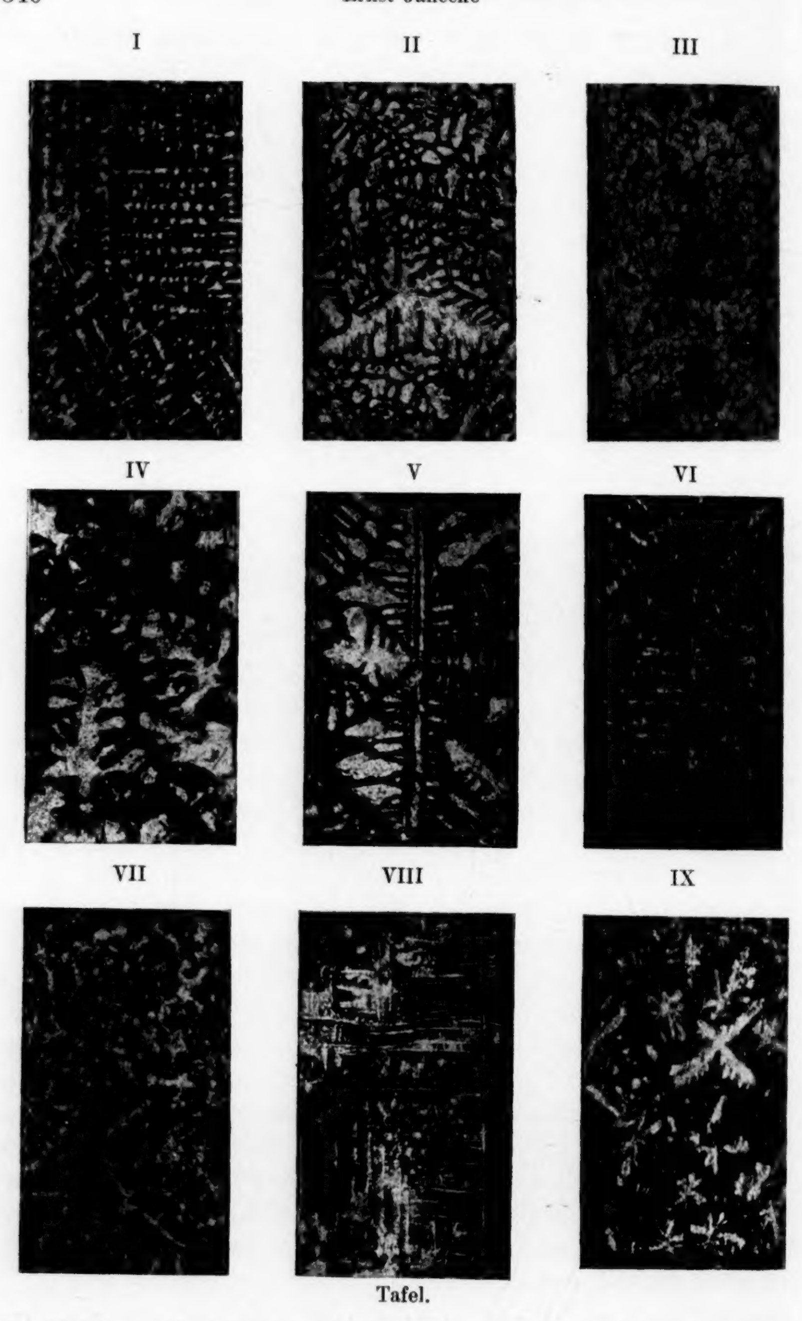


Fig. 15.

Cadmiumgehalt zeigen, sind erheblich kleiner wie die mit einem Gehalt an Quecksilber. Schaubild II bezieht sich auf die Mischung

22*



Tafel.

I) $Cd_{20}Pb_{80}$ II) $Cd_{80}Pb_{20}$ III) $Cd_{80}Hg_{20}$ IV) $Cd_{50}Hg_{50}$ V) $Pb_{20}Hg_{80}$
VI) $Cd_{10}Pb_{80}Hg_{10}$ VII) $Cd_{28\frac{1}{2}}Pb_{28\frac{1}{2}}Hg_{43}$ VIII) $Cd_{55}Pb_{25}Hg_{20}$ IX) $Cd_{73}Pb_{18}Hg_{9}$

Cd_{91}, Pb_9. Die hexagonalen Kristalle der nach Cd kristallisierenden, wenig Blei enthaltenden Mischkristalle haben sich zum Teil zu einem dreistrahligen Stern zusammengefügt. Die Grundmasse ist dasselbe Eutektikum wie bei I. Schaubild III zeigt die Mischung $Cd_{80}Hg_{20}$. Die Mischkristalle haben denselben Habitus wie bei II, doch haben sich die hexagonalen Mischkristalle von Cd mit Hg, die nach Cd kristallisieren, nicht zu dreistrahligen Sternen zusammengefügt. Eine Grundmasse, in der die polygonalen Kristalle liegen, scheint kaum vorhanden zu sein. Bei der Erstarrung erster Art darf eine solche auch nicht auftreten. Schaubild IV bezieht sich auf $Cd_{50}Hg_{50}$. Wenn beim Erstarren stets Gleichgewicht herrscht, müssen schliesslich vollständig homogene Mischkristalle vorhanden sein, wie Bijl[1]) gezeigt hat. Das Bild zeigt die nach Quecksilber kristallisierenden Mischkristalle mit Cadmium. Es sieht aus, als wenn ein Eutektikum vorhanden wäre. Da es ein solches nicht gibt, so muss die Erstarrung zum Teil, ohne dass Gleichgewicht zwischen Schmelze und Bodenkörper herrschte, vor sich gegangen sein. Die Kristalle gehören ebenfalls dem hexagonalen Typus an. Schaubild V stellt die Mischung $Pb_{80}Hg_{20}$ dar. Die nach Blei kristallisierenden regulären Mischkristalle sind sehr schön ausgebildet. Sie sind sehr viel grösser als bei I.

Die folgenden Schaubilder VI bis IX gehören ternären Mischungen an. Schaubild VI entspricht der Mischung $Cd_{10}Pb_{80}Hg_{10}$. Wie Fig. 14 zeigt, liegt sie noch ganz in dem Gebiete der nach Blei kristallisierenden homogenen Mischung. Man erkennt dann auch nur die regulären Kristalle des Bleies. Sie sind zwar kleiner als in der Mischung V, doch sind sie noch recht gross und erheblich grösser, als in den Mischungen von Blei und Cadmium (I). Schauspiel VII bezieht sich auf $Cd_{28^1/_2}Pb_{28^1/_2}Hg_{43}$. Nach den Figg. 13 und 14 erstarrt diese Mischung, indem zuerst nach Blei kristallisierende Mischkristalle zur Ausscheidung kommen. Hieran schliessen sich die nach Quecksilber kristallisierenden, und diese beiden lagern sich schliesslich in ein Eutektikum ein, welches die gleichen beiden Bestandteile enthält. Man sieht in dem Bilde auch nach Blei kristallisierende, sich rechtwinklig kreuzende Kristallkomplexe des regulären Systems, gleichzeitig aber auch die sechsstrahligen Sternchen der nach dem Quecksilber kristallisierenden hexagonalen Mischkristalle. Eingelagert sind beide in eine eutektische Masse.

Schaubild VIII zeigt die komplizierteste Struktur, entsprechend dem Aufbau und der Entstehung der Legierung. Es bezieht sich auf

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 641—671 (1902).

die Mischung $Cd_{55}Pb_{25}Hg_{20}$, welche innerhalb des Druckes *abc* der Figg. 13 und 14 liegt. Gefügebestandteile sind die drei Mischkristalle *a*, *b* und *c*. Da die nach Blei kristallisierenden regulären Mischkristalle die erste Ausscheidung bildeten, so sieht man deutlich deren rechtwinklige Anordnung in der Mischung; auch einige der nach Cadmium kristallisierenden polygonalen Kristalle sind wohl in dem Schaubilde zu sehen, doch reicht die Vergrösserung wohl nicht aus, um die Sternchen der nach Quecksilber kristallisierenden Mischkristalle zu erkennen. Dieselben entstanden aus der Mischung durch Umsetzung der Mischkristalle *b* mit Schmelze *G* unter Bildung von *a* und *c*. In dem Schaubild IX, welches der Mischung $Cd_{73}Pb_{18}Hg_{9}$ angehört, sieht man eine Mischung regulärer, nach Blei und hexagonaler nach Cadmium kristallisierender Mischkristalle, eingebettet in eine eutektische Mischung, wie dieses der Lage im Dreieck entspricht.

Hannover, den 21. März 1910.
Kgl. Technische Hochschule.

MPOU

Verdampfungsstudien. V.

Von

H. v. Jüptner.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 2. 10.)

In den vorhergehenden Studien wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, dass die van der Waalssche Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \tag{1}$$

unter der Voraussetzung streng gültig sei, dass die Moleküle von Flüssigkeit und Dampf unter allen Umständen die gleiche Zusammensetzung besitzen. In dieser Gleichung, die sich auch in die Form:

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \tag{2}$$

bringen lässt, sind p und T von der Menge des betrachteten Körpers unabhängig, während alle andern Grössen hiervon abhängen. Da die Dichte dem Volumen umgekehrt proportional ist, können wir $v = \frac{1}{D}$ setzen und erhalten:

$$(p + a.D^2)\left(\frac{1}{D} - b\right) = RT, \tag{3}$$

in welcher nur mehr a, b und R von der Stoffmenge abhängig sind.

Ähnliches erreichen wir auch, wenn wir:

$$v = \Phi . v_k = 3b\Phi,$$

$$p = \Pi . p_k = \frac{a}{27.p^2}\Pi,$$

und:

$$T = \Theta . T_k = \frac{8a}{27.b.R}\Theta$$

setzen, wodurch wir die reduzierte Zustandsgleichung:

$$\left(\Pi + \frac{3}{\Phi^2}\right)(3\Phi - 1) = 8\Theta \tag{4}$$

erhalten.

Lassen wir diese Gleichungen als streng richtig gelten, wenn das Molekulargewicht unverändert bleibt, so können die Abweichungen

zwischen den Beobachtungsergebnissen und jenen, welche sich mittels dieser Gleichung berechnen, auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

1. auf Veränderlichkeit der Konstanten a und b in (1), (2) und (3) und

2. auf Änderungen der Molekulargrösse, die sich in einer Änderung von R ausdrücken muss.

Beiden Umständen lässt sich in der Weise Rechnung tragen, dass man für gewisse Bedingungen (Flüssigkeit und gesättigter Dampf) die einzelnen Grössen als Funktionen der Temperatur darstellt. Dieser Weg wurde in den vorhergehenden Studien eingeschlagen, in dem folgende empirische Beziehungen aufgestellt wurden:

$$\log \Pi = \left[a . \frac{T}{T_k} - f_0 - \frac{b T_k (e+1)}{(e+1) T_k - T}\right] \frac{T_k - T}{T}. \tag{5}$$

Sie vereinfacht sich für nicht zu nahe der kritischen liegende Temperaturen zu:

$$\log \Pi = f_0 \frac{T - T_k}{T} - a \frac{T - T_k}{T} - b \frac{T_k}{T}. \tag{6}$$

Ferner:

$$\frac{D_{fl} + D_d}{2 D_k} = 2 - \frac{T}{T_k}, \tag{7}$$

bzw. genauer:

$$\frac{D_{fl} + D_d}{2 D_k} = 1 + a' (1 - \Theta), \tag{8}$$

und:

$$\frac{D_{fl} - D_d}{2 D_k} = 2 \sqrt[3]{1 - \Theta} - b' \sqrt[3]{(1 - \Theta)^2} + \frac{d'(1-\Theta)}{e'\Theta + 1}, \tag{9}$$

in welcher für hohe Werte von Θ das letzte Glied vernachlässigt werden kann, so dass man erhält:

$$\frac{D_{fl} - D_d}{2 D_k} = 2 \sqrt[3]{1 - \Theta} - b' \sqrt[3]{(1 - \Theta)^2}. \tag{10}$$

Hieraus ergibt sich weiter:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 4\left(1 - \frac{T}{2 T_k}\right), \tag{11}$$

oder besser:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 2 [1 + a'(1 - \Theta)], \tag{12}$$

welche nur Näherungswerte geben. Ferner:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 2 - \Theta + 2 \sqrt[3]{1 - \Theta} - b' \sqrt[3]{(1 - \Theta)^2} + \frac{d'(1 - \Theta)}{e'\Theta + 1}. \tag{13}$$

sowie die noch besser stimmende Gleichung:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 1 + a'(1-\Theta) + 2\sqrt[3]{(1-\Theta)} - b'\sqrt[3]{(1-\Theta)^2} + \frac{d'(1-\Theta)}{e'\Theta+1}. \quad (14)$$

In letztern beiden Gleichungen kann das letzte Glied für höhere Temperaturen vernachlässigt werden, so dass wir zu der einfachen Gleichung:

$$\frac{D_{fl}}{D_d} = 2 - \Theta + 2\sqrt[3]{1-\Theta} - b'\sqrt[3]{(1-\Theta)^2} \quad (15)$$

gelangen, welche recht gut stimmende Werte gibt.

Endlich:

$$\frac{D_d}{D_k} = 2 - \Theta - 2\sqrt[3]{1-\Theta} - b'\sqrt[3]{(1-\Theta)^2} - \frac{d'(1-\Theta)}{e'\Theta+1}, \quad (16)$$

$$= 1 + a'(1-\Theta) - 2\sqrt[3]{1-\Theta} + b'\sqrt[3]{(1-\Theta)^2} - \frac{d'(1-\Theta)}{e'\Theta+1}. \quad (17)$$

Für höhere Temperaturen kann man sich auch ganz gut des einfachern Ausdruckes:

$$\frac{D_d}{D_k} = 2 - \Theta - 2\sqrt[3]{(1-\Theta)} + b'\sqrt[3]{(1-\Theta)^2} \quad (18)$$

bedienen.

Was nun die Veränderlichkeit der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung betrifft, so ist vor allem zu untersuchen, ob dieselbe auch bei unveränderter Molekülzusammensetzung wirklich konstant sind, oder nicht.

Wir wollen zunächst b, d. i. nach van der Waals den vierfachen, von den Molekülen wirklich eingenommenen Raum, in Betracht ziehen.

Für den kritischen Zustand ist:

$$b_k = \frac{1}{3} v_k. \quad (19)$$

Anderseits folgt (bei Flüssigkeiten) aus:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

für den absoluten Nullpunkt:

$$b_0 = v_0 = \frac{1}{4} v_k.$$

b ist somit keinesfalls eine Konstante, sondern ändert sich mit der Temperatur zwischen $\frac{1}{4} v_k$ und $\frac{1}{3} v_k$.

Setzen wir $\frac{b}{b_k} = B$, so wird:

$$B_k = 1,$$

und:

$$B_0 = \frac{3}{4}.$$

Bei den geringen Änderungen, welche somit b sowohl als B mit der Temperatur erleiden, können wir also zunächst beide Grössen ohne grossen Fehler als lineare Temperaturfunktionen betrachten, für welche dann die Gleichung gilt:

$$\frac{b}{b_k} = B = 1 - \frac{1-\Theta}{4}$$
$$= \frac{3+\Theta}{4}.$$

Die Dichte der Moleküle ist ihrem Volumen verkehrt proportional, also:

$$\delta = \frac{4}{b},$$

$$\delta_k = \frac{12}{v_k},$$

$$\delta_0 = \frac{16}{v_k},$$

und daher:

$$\frac{\delta}{\delta_k} = \frac{4}{3+\Theta}.$$

Hieraus berechnen sich folgende Werte:

Θ	B	$\frac{\delta}{\delta_k}$
$\Theta = 0$	$B = 0.75$	$\frac{\delta}{\delta_k} = 1.3333$
$= 0.2$	$= 0.80$	$= 1.2500$
$= 0.4$	$= 0.85$	$= 1.1764$
$= 0.6$	$= 0.90$	$= 1.1111$
$= 0.8$	$= 0.95$	$= 1.0526$
$= 1.0$	$= 1.00$	$= 1.0000$

Man kann aber auch ebensogut annehmen, dass sich δ linear mit der Temperatur ändert, und findet dann:

$$\frac{\delta}{\delta_k} = \frac{4-\Theta}{3},$$

oder:

$$\frac{b}{b_k} = B = \frac{3}{4-\Theta},$$

was folgende Zahlen ergibt:

Θ	$\frac{\delta'}{\delta_k}$	B'	$B - B'$
$\Theta = 0$	$\frac{\delta'}{\delta_k} = 1.333$	$B' = 0.750$	$B - B' = 0.000$
$= 0.2$	$= 1.267$	$= 0.789$	$= 0.011$
$= 0.4$	$= 1.200$	$= 0.833$	$= 0.017$
$= 0.6$	$= 1.133$	$= 0.882$	$= 0.018$
$= 0.8$	$= 1.067$	$= 0.937$	$= 00.13$
$= 1.0$	$= 1.000$	$= 1.000$	$= 0.000$

Beide Berechnungsarten geben somit ziemlich übereinstimmende Werte.

Da die vorstehenden Werte von B, bzw. von $\frac{\delta}{\delta_k}$ unmittelbar der van der Waalsschen Gleichung entnommen sind, gelten sie natürlich unter der Annahme, dass die Zusammensetzung der Moleküle keine Änderung erleidet. Setzen wir die betreffenden Ausdrücke in die van der Waalssche Gleichung ein, so erhalten wir:

a) wenn sich B proportional der Temperatur ändert:

$$\left(p - \frac{a}{v^2}\right)\left(v - \frac{3 + \frac{T}{T_k}}{4} b_k\right) = RT,$$

b) wenn sich $\frac{\delta}{\delta_k}$ proportional der Temperatur ändert:

$$\left(p - \frac{a}{v^2}\right)\left(v - \frac{3}{\left(4 - \frac{T}{T_k}\right)\delta_k}\right) = R.T.$$

Früher wurde[1]) — allerdings unter Annahme eines Konstanten a — der Wert von b für Fluorbenzol und Kohlensäure berechnet, wobei sich ergab, dass er durchaus keine lineare Funktion von T zu sein scheint, sondern in der Nähe des kritischen Punktes ziemlich rasch wächst. Das tut aber auch v, und es liegt nahe, das Verhältnis $\frac{v}{b}$, bzw. $\frac{\Phi}{B} = \frac{\Delta}{\frac{\delta}{\delta_k}}$ etwas näher zu betrachten. Wir finden:

$$\left.\begin{aligned} v_0 &= \frac{v_k}{4} \\ b_0 &= v_0 = \frac{v_k}{4} \end{aligned}\right| \frac{v_0}{b_0} = 1,$$

$$\left.\begin{aligned} v_k &= v_k \\ b_k &= \frac{v_k}{3} \end{aligned}\right\} \frac{v_k}{b_k} = 3,$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{v_0}{v_k} &= \Phi_0 = {}^1/_4 \\ \frac{b_0}{b_k} &= B_0 = {}^3/_4 \end{aligned}\right| \frac{\Phi_0}{B_0} = {}^1/_3; \quad \frac{\Phi_0}{B_k} = 1.$$

[1]) Verdampfungsstudien II; Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 614, (1908).

Setzen wir $v = n.b$, so wird für $\Theta = 0$ offenbar $n = 1$, für $\Theta = 1$ aber $n = 3$. Würde sich n linear mit der Temperatur ändern, so hätten wir:

$$n = 1 + 2\Theta,$$

und daher:

$$v - b = \frac{n-1}{v}\, v,$$

$$= \frac{2\Theta}{1+2\Theta}\, v,$$

$$= \frac{2\Theta}{1+2\Theta}\, \Phi . v_k,$$

$$= \left(\Phi - \frac{B}{3}\right) \Phi . v_k.$$

Das gibt:

Θ	$1 + 2\Theta$	$\Phi - \frac{B}{3}$
= 0	= 1	= 0
= 0·1	= 1·2	= 0·2667
= 0·2	= 1·4	= 0·2857
= 0·3	= 1·6	= 0·3750
= 0·4	= 1·8	= 0·4444
= 0·5	= 2·0	= 0·5000
= 0·6	= 2·2	= 0·5455
= 0·7	= 2·4	= 0·5838
= 0·8	= 2·6	= 0·6150
= 0·9	= 2·8	= 0·6428
= 1·0	= 3·0	= 0·6667

Somit hätten wir für Fluorbenzol:

Θ	Φ	$\Phi - \frac{B}{3}$	$\frac{B}{3}$
= 0	= 0·2500	= 0·0000	= 0·2500
= 0·1	= 0·2726	= 0·2667	= 0·0059
= 0·2	= 0·2858	= 0·2857	= 0·0001
= 0·3	= 0·3005	= 0·3750	= − 0·0745
= 0·4	= 0·3172	= 0·4444	= − 0·1272
= 0·5	= 0·3370	= 0·5000	= − 0·1630
= 0·6	= 0·3610	= 0·5455	= − 0·1845
= 0·7	= 0.3917	= 0·5833	= − 0·1916
= 0·8	= 0·4330	= 0·6150	= − 0·1820
= 0·9	= 0·5033	= 0·6428	= − 0·1395
= 1·0	= 1·0000	= 0·6667	= 0·3333

also ganz unmögliche Resultate.

Es bleibt somit nichts anderes übrig, als sich einstweilen darauf zu beschränken, B als lineare Temperaturfunktion zu betrachten, wobei wir die Gleichung:

$$B = \frac{3 + \Theta}{4},$$

oder:

$$\frac{B}{3} = \frac{b}{v_k} = \frac{3+\Theta}{12}$$

benutzen. Wir erhalten so für Fluorbenzol folgende Werte:

Θ	B	$\frac{B}{3}$	Φ	$\Phi - \frac{B}{3} = \frac{v-b}{v_k}$
0	0·7500	0·2500	0·2500	0
0·1	0·7750	0·2583	0·2725	0·0142
0·2	0·8000	0·2667	0·2858	0·0191
0·3	0·8250	0·2750	0·3005	0·0255
0·4	0·8500	0·2833	0·3172	0·0339
0·5	0·8750	0·2917	0·3370	0·0453
0·6	0·9000	0·3000	0·3610	0·0600
0·7	0·9250	0·3083	0·3919	0·0834
0·8	0·9500	0·3167	0·4330	0·1163
0·9	0·9750	0·3250	0·5033	0·1783
1·0	1·0000	0·3333	1·0000	0·6667

In ähnlicher Weise finden wir für Ammoniak:

$$\frac{D_{fl}}{D_k} = 2 - \Theta + \sqrt[3]{1-\Theta} - 0{\cdot}1\sqrt[3]{(1-\Theta)^2} + \frac{0{\cdot}14\,(1-\Theta)}{200\,\Theta + 1}.$$

Θ	$\frac{D_{fl}}{D_k}$
$= 0$	$= 3{\cdot}9007$ (gegen 4·0000)
$= 0{\cdot}1$	$= 3{\cdot}7352$
$= 0{\cdot}2$	$= 3{\cdot}5645$
$= 0{\cdot}3$	$= 3{\cdot}3877$
$= 0{\cdot}4$	$= 3{\cdot}2032$
$= 0{\cdot}5$	$= 3{\cdot}0088$
$= 0{\cdot}6$	$= 2{\cdot}8069$
$= 0{\cdot}7$	$= 2{\cdot}5726$
$= 0{\cdot}8$	$= 2{\cdot}3118$
$= 0{\cdot}9$	$= 1{\cdot}9825$
$= 1{\cdot}0$	$= 1{\cdot}0000$

und hieraus:

Θ	B	$\frac{B}{3}$	Φ	$\Phi - \frac{B}{3} = \frac{v-b}{v_k}$:
0	0·750	0·2500	0·2500	0·0000
0·1	0·775	0·2583	0·2677	0·0094
0·2	0·800	0·2667	0·2805	0·0138
0·3	0·825	0·2750	0·2952	0·0202
0·4	0·850	0·2833	0·3122	0·0289
0·5	0·875	0·2917	0·3324	0·0407
0·6	0·900	0·3000	0·3563	0·0563
0·7	0·925	0·3083	0·3887	0·0804
0·8	0·950	0·3167	0·4326	0·1159
0·9	0·975	0·3250	0·5044	0·1794
1·0	1·000	0·3333	1·0000	0·6667

Die Grösse $a = \pi . v^2$ stellt jenen Binnendruck dar, welcher dann Platz greift, wenn die Raumeinheit 1 Mol des betreffenden Stoffes enthält. Van der Waals geht von der Ansicht aus, dass der Binnendruck der in der Oberflächeneinheit enthaltenen Zahl von Molekülen proportional sei. Sind nämlich in dem betreffenden Volumen n^3 Moleküle enthalten, so liegen in seiner Oberfläche n^2. Diese Ansicht ist insofern ganz plausibel, als die gegenseitige Anziehung der Moleküle pro Flächeneinheit jedenfalls mit der Zahl der darin enthaltenen Moleküle wachsen wird. Dabei ist jedoch stillschweigend vorausgesetzt, dass die Grösse dieser Anziehung von der Entfernung der Moleküle unabhängig sei, was jedenfalls nicht zutrifft. Einigermassen zulässig erscheint diese Voraussetzung nur dann, wenn die Anziehungssphäre der Moleküle gegenüber ihrer mittlern Entfernung relativ klein ist. In diesem Falle wird die Anziehung zwischen zwei Molekülen nur eine beschränkte Zeit hindurch zur Geltung kommen, und im grossen ganzen wird sich für jedes Molekül eine mittlere Anziehung herausstellen.

Ist jedoch die Lage der Moleküle eine so dichte geworden, dass unter allen Umständen je zwei benachbarte Moleküle im Wirkungskreise der kapillaren Anziehung liegen, so muss sich auch die mittlere Entfernung derselben geltend machen, indem hierdurch die Grösse der Anziehung eine Änderung erfährt. Diese Änderung wird sich in der van der Waalsschen Gleichung als ein Wachsen von a mit zunehmender Dichte aussprechen müssen.

Um diese Verhältnisse näher betrachten zu können, müssen wir imstande sein, a aus Beobachtungsdaten zu berechnen, und zu diesem Zwecke wollen wir zunächst die Kapillaritätskonstante ins Auge fassen.

Taucht eine Kapillare in eine Flüssigkeit, so wird letztere in der Röhre bis zur Höhe h aufsteigen, wobei sich die Oberfläche der Flüssigkeit um $2\pi r h$ verkleinert. Bezeichnen wir die Arbeit, welche durch Verringerung der Oberfläche um 1 ccm gewonnen wird, mit γ (Kapillaritätskonstante), so ist der Totalgewinn an Arbeit $2\pi r h \gamma$ Gramm-Zentimeter. Diese Arbeit hebt eine Flüssigkeitssäule vom Gewicht $\pi r^2 h . D$ um h cm, was der Arbeitsleistung $\pi r^2 h^2 D$ entspricht. Es ist also:

$$2\pi r h \gamma = \pi r^2 h^2 D,$$

oder:

$$\gamma = {}^1/_2\, r h D \text{ Gramm-Zentimeter.}$$

Berücksichtigt man auch die Anwesenheit von Dampf, so setzt sich diese Arbeit aus zwei Teilen zusammen, die sich auf die Oberflächenänderung von Flüssigkeit und Dampf beziehen. Wir erhalten also:

$$\gamma = \gamma_{fl} - \gamma_d = {}^1/_2\, r h (D_{fl} - D_d)$$

Um zu erfahren, wie sich γ mit der Temperatur ändert, wollen wir Äther als Beispiel wählen; die folgenden Daten beziehen sich auf ein Kapillarrohr von 0·012 935 cm Halbmesser.

T	t	h cm	Differenz	$r.h$
293	20°	3·74	0·023	0·02419
323	50	3·04	0·021	0·02356
333	60	2·83	0·019	0·01830
343	70	2·64	0·021	0·01707
353	80	2·43	0·0165	0·01572
363	90	2·265	0·0215	0·01465
373	100	2·05	0·022	0·01326
383	110	1·83	0·021	0·01184
393	120	1·62	0·021	0·01048
403	130	1·41	0·0195	0·00912
413	140	1·215	0·0215	0·00786
423	150	1·000	0·0215	0·00647
433	160	0·785	0·022	0·00508
443	170	0·57	0·021	0·00367
453	180	0·35	0·023	0·00226
458	185	0·23	0·023	0·00149
461	188	0·16	0·028	0·00103
464	191	0·075	0·022	0·00049
466	193	0·031	0·0207	0·00020
467·5	194·5	0·		0·00000

Die Änderung von h beträgt pro 1° durchschnittlich 0·02144, jene von rh aber 0·000139; wir haben somit:

$$rh = rh_0 - 0{\cdot}02144\,T$$
$$= 10{\cdot}0232 - 0{\cdot}02144\,T$$
$$- 0{\cdot}02144\,.\,T_k(1 - T).$$

Für Wasser fand Knipp:

T	γ in mg/cmm	$\frac{d.\gamma}{dT}$	
323	6·44	0·0128	
373	5·80	0·0224	
423	4·68	0·0228	
473	3·54	0·0224	
523	2·42	0·0220	
573	1·32	0·0160	0·0220
623	0·62(?)	0·1760	
630·5	0·18	0·0720	
633	0·00		

Somit ändert sich auch hier γ proportional der Temperatur:

$$\gamma = 0{\cdot}022\,(T_k - T)$$
$$= 13{\cdot}926 - 0{\cdot}022\,T$$

Wir können daher sowohl rh als γ wenigstens in erster Annäherung als lineare Temperaturfunktionen betrachten[1]), für welche folgende Gleichungen gelten:

$$rh = o\,(T_k - T)$$
$$\gamma = \frac{o}{2}\,(D_{fl} - D_d)\,(T_k - T).$$

Lassen wir für den Binnendruck den van der Waalsschen Ausdruck $\pi = \frac{a}{v^2}$ gelten und nehmen vorläufig a als unveränderlich an, so finden wir, dass zur Änderung des Binnendruckes, wie sie durch eine Volumenänderung hervorgerufen wird, bei 1-atomigen Flüssigkeiten, bei welchen keine intramolekulare Arbeit zu leisten ist (wie beim Quecksilber), die Arbeit:

$$A = \int \frac{a}{v^2} \cdot dv = -\frac{a}{v} + \text{konst.}$$

erforderlich ist. Somit entspricht einer Volumenänderung von v_1 auf v_2 die Arbeit:

$$A = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right) = a\,(d_1 - d_2).$$

Sicher können wir für die Volumenänderung einer Flüssigkeit, die einer Temperatursteigerung um 1° entspricht, a als unveränderlich annehmen, und können daher a aus der Ausdehnungsarbeit berechnen. Bezeichnen wir den wahren Ausdehnungskoeffizienten mit α, den mittlern mit $\bar{\alpha}$, die spezifische Wärme mit c_p, und bedenken wir, dass hiervon zur Erhöhung der kinetischen Energie der Moleküle $\frac{3}{M}$ kal. aufgewendet werden müssen[2]). Ist endlich $D_{fl} = \frac{1}{v_{fl}}$ die Dichte der Flüssigkeit, so ist:

$$c_p - \frac{3}{M} = \frac{\mathfrak{a}\,.\,\alpha D_0}{D_0\,1 + \bar{\alpha}} \text{ und } \mathfrak{a} = \frac{\left(c_p - \frac{3}{M}\right)(1 + \bar{\alpha})}{\alpha\,.\,D_0}$$

Wir erhalten so für Quecksilber folgende Werte:

---

[1]) Gewöhnlich wird bei Berechnung von γ D_{fl} vernachlässigt; dementsprechend findet man häufig in der Nähe des kritischen Punktes eine stärkere Abnahme.

[2]) M = Molekulargewicht.

t°	c_p	$1+\bar{\alpha}$	α	a	$\frac{da}{dt}$	
0°	0·03337	1·00000000	0·00018116	7·4588	0·00115	0·00335
20	0·03336	1·00018140	0·00018165	7·4359	0·00535	
40	0·03315	1·00018166	0·00018219	7·3289	0·00321	
60	0·03305	1·00018194	0·00018279	7·2648	0·00367	
80	0·03294	1·00018226	0·00018353	7·1914	0·00317	
100	0·03284	1·00018253	0·00018411	7·1281	0·00345	
140	0·03264	1·00018320	0·00018565	6·9900	0·00348	
180	0·03245	1·00018393	0·00018738	6·8510	0·00365	
200	0·03235	1·00018432	0·00018833	6·7780		

Hiernach scheint es, als ob a mit steigender Temperatur linear abnehmen würde; die mittlere Abnahme beträgt $\frac{da}{dt} = 0{\cdot}003404$, so dass wir hätten:

$$a = a_0 - 0{\cdot}003404\, T \text{ in Kalorien}$$
$$= 8{\cdot}388 - 0{\cdot}003404\, T$$

Bei mehratomigen Flüssigkeiten dient $c_p - \frac{3}{M}$ nicht nur zur Veränderung des Binnendruckes, sondern auch zu intramolekularen Arbeiten; die auf diese Weise berechneten Werte von a' werden daher dem für letztere Arbeiten erforderlichen Energieaufwande entsprechend zu hoch gefunden werden[1]).

Ein weiteres Mittel zur Berechnung von a ergibt sich aus folgenden Betrachtungen:

γ ist die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, um die Flüssigkeitsoberfläche um 1 qcm zu vergrössern. Ein Mol einer Flüssigkeit nimmt den Raum $M_v = \frac{M}{D_{fl}}$ ein. Denkt man sich diese Flüssigkeit als kugelförmige Tropfen, so ist ihre Oberfläche $\left(\frac{M}{D_{fl}}\right)^{2/3}$.

Die molekulare (oder richtiger molare) Oberflächenenergie $\gamma \cdot (M_v)^{2/3} = \gamma \cdot \left(\frac{M}{D_{fl}}\right)^{2/3}$ ist somit jene Arbeit, welche aufgewandt werden müsste, um die Oberfläche von 1 Mol Flüssigkeit in Berührung mit

[1]) Man könnte a auch aus der latenten Verdampfungswärme in ähnlicher Weise berechnen, wenn a für Dampf und Flüssigkeit denselben Wert besässe: $a = \frac{L}{D_{fl} - D_d}$. Da diese Annahme aber nicht mit Sicherheit gemacht werden kann, auch die Änderung von L mit der Temperatur nur in wenigen Fällen bekannt ist, wollen wir hiervon absehen.

ihrem Dampf zu erzeugen, wenn das Anfangsvolumen der Flüssigkeit Null war. Sie ist:

$$\gamma (M_v)^{2/3} = {}^1\!/_2\, r\,.\,h (D_{fl} - D_d)(M_v)^{2/3}.$$

Um diese Arbeit zu erzeugen, muss der Flüssigkeit die latente innere Verdampfungswärme $L (= q - RT)$ zugeführt werden. Es ist also einerseits:

$$L = \gamma\,.\,(M_v)^{2/3} - {}^1\!/_2\, r h (D_{fl} - D_d)\,.\,(M_v)^{2/3}$$

anderseits aber:

$$L = a\,.\,(D_{fl} - D_d)$$

und daher

$$a = {}^1\!/_2\,.\,r\,.\,h\,(M_v)^{2/3}$$
$$= \gamma\,(M_v)^{2/3}$$

oder, weil nach früherem:

$${}^1\!/_2\, r\,.\,h = i\,(1 - \Theta)$$

ist:

$$a = \frac{i\,.\,T_k\,.\,M\,.^{2/3}(1 - \Theta)}{(D_{fl} - D_d)^{2/3}}.$$

Setzen wir hierin:

$$(D_{fl} - D_d) = 2\, D_k \left(2 \sqrt[3]{1 - \Theta} - b \sqrt[3]{(1 - \Theta)^2} + \frac{d\,(1 - \Theta)}{e\,\Theta + 1}\right),$$

so erhalten wir:

$$a = \frac{i\,.\,T_k}{1{\cdot}5874} \left(\frac{M}{D_k}\right)^{2/3} . \frac{1 - \Theta}{\left[2 - \Theta + (1 - \Theta)^{1/3} - b\,(1 - \Theta)^{2/3} + \dfrac{d\,(1 - \Theta)}{e\,\Theta + 1}\right]^{2/3}}$$

$$= \text{konst.} \frac{1 - \Theta}{\left[2 - \Theta + (1 - \Theta)^{1/3} - b\,(1 - \Theta)^{2/3} + \dfrac{d\,(1 - \Theta)}{e\,\Theta + 1}\right]^{2/3}}$$

Wir erhalten so für Fluorbenzol:

Θ	$(1 - \Theta)$	$\left[\frac{D_{fl} - D_D}{2 D_k}\right]^{2/3}$	$\frac{a}{\text{konst.}}$	Differenz
0	1·0	2·492	0·4012	
				0·0228
0·1	0·9	2·378	0·3784	
				0·0313
0·2	0·8	2·305	0·3471	
				0·0330
0·3	0·7	2·229	0·3141	
				0·0350
0·4	0·6	2·150	0·2791	
				0·0369
0·5	0·5	2·065	0·2422	
				0·0394
0·6	0·4	1·972	0·2028	
				0·0422
0·7	0·3	1·868	0·1606	
				0·0460
0·8	0·2	1·745	0·1146	
				0·0513
0·9	0·1	1·581	0·0633	
				0·0633
1·0	0·0	0·	0·0000	

Ebenso finden wir für Ammoniak:

θ	$(1-\theta)$	$\left[\frac{D_{fl}-D_d}{2D_k}\right]^{2/3}$	$\frac{a}{\text{konst.}}$	Differenz
0	1·0	2·478	0·4036	
				0·0297
0·1	0·9	2·404	0·3739	
				0·0311
0·2	0·8	2·334	0·3428	
				0·0325
0·3	0·7	2·256	0·3103	
				0·0342
0·4	0·6	2·173	0·2761	
				0·0362
0·5	0·5	2·084	0·2399	
				0·0389
0·6	0·4	1·990	0·2010	
				0·0422
0·7	0·3	1·878	0·1598	
				0·0454
0·8	0·2	1·749	0·1144	
				0·0510
0·9	0·1	1·578	0·0634	
				0·0634
1·0	0	0	0·0000	

Eine Vergleichung der beiden Tabellen gibt eine überraschende Übereinstimmung zwischen den Werten von a, die um so auffallender wird, wenn man berücksichtigt, dass a für Quecksilber in Kalorien angegeben ist, während für Fluorbenzol und Ammoniak mit einer Konstanten gerechnet ist, deren Wert nach Belieben gewählt werden kann. Nimmt man mit Happel die kritische Temperatur des Quecksilbers mit $T_k = 1370$ an, so entspricht:

θ	=	0·2	0·3	0·4
T	=	1°	138°	275°
a	=	7·4564	7·3367	6·5230

während wir bei Ammoniak fanden:

a'	=	0·3739	0·3428	0·3103

Somit ist:

$\frac{a}{a'}$	=	19·9	21·4	21·0

Bally und Donnan[1]) fanden:

für Sauerstoff $\gamma (M_v)^{2/3} = 0·1952\ (153·8 - T)$
„ Stickstoff $= 0·206\ (124·8 - T)$
„ Argon $= 0·206\ (145·4 - T)$
„ Kohlenoxyd $= 0·2033\ (132·5 - T)$

Da die Konstanten in der Klammer recht gut mit den kritischen Temperaturen ($T_k = 154·2$, $127·0$, 153 und $131·9$) übereinstimmen, können wir die betreffenden Gleichungen auch schreiben:

für Sauerstoff $\gamma (M_v)^{2/3} = 0·001269\ (1 - \theta)$
„ Stickstoff $= 0·001650\ (1 - \theta)$
„ Argon $= 0·001417\ (1 - \theta)$
„ Kohlenoxyd $= 0·001532\ (1 - \theta)$

Das ist aber nur dann möglich, wenn $\frac{M}{D_{fl} - D_d} = \text{konst.}$ wird. Es

[1]) Journ. Chem. Soc. 81/82, 907 (1902).

müsste somit bei sinkender Temperatur eine stetig fortschreitende Molekularassociation eintreten, die der Oberflächenänderung der Flüssigkeit parallel verläuft.

Die in einer der vorbesprochenen Arten gemessenen Oberflächenspannungen γ (oder auch rh) haben sich durchaus auf den Fall bezogen, dass die betrachtete Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampfe im Gleichgewichte steht. Es ist eben $\gamma = \gamma_{fl} - \gamma_d$, welche Grösse für den kritischen Punkt gleich Null wird. Für die Flüssigkeit (oder den Dampf) allein ist die Oberflächenspannung grösser:

$$\gamma_{fl} = \gamma + \gamma_d.$$

Für den kritischen Punkt wird $\gamma_{fl} = \gamma_d$.

Für diesen Punkt lässt sich der absolute Wert der Oberflächenspannung finden, wenn wir uns aus den kritischen Daten:

$$a_k = 3 v_k^2 p_k$$
$$= {}^9/_8 R . v_k T_k$$
$$= {}^{27}/_{64} \frac{R^2 . T_k^2}{p_k}$$

berechnen.

Die Grösse von γ_d lässt sich aus den obigen Betrachtungen nicht ableiten, doch wird dieselbe jedenfalls für niedere Temperaturen vernachlässigt werden können. Für höhere Temperaturen wird jedoch das aus vorstehenden Gleichungen berechnete a merkbar zu klein ausfallen müssen. Anderseits werden aber jene Werte von a, die aus der spezifischen Wärme oder der Verdampfungswärme abgeleitet würden, in allen jenen Fällen zu grosse Werte ergeben müssen, bei welchen intramolekulare Arbeit geleistet werden muss.

Wir fanden früher[1]) die Beziehung:

$$\log \frac{\pi}{p_k} = f_0 - a \frac{T_k}{T} + \frac{b(e+1) T_k}{(e+1) T_k - eT} = f$$
$$= f_0 - a\Theta + \frac{b}{1-\Theta}\left(1 - \frac{\Theta}{e(1-\Theta)+1}\right),$$

welche für den kritischen Punkt den unbestimmten Wert:

$$\log \frac{\pi_k}{p_k} = f_0 - a + \frac{0}{0}$$

gibt. Diese Gleichung lässt sich aber in allen übrigen Fällen ganz gut zur Berechnung von $\frac{\pi}{p_k} = 3 \frac{\pi}{\pi_k}$ verwenden. Wir erhalten so:

[1]) Verdampfungsstudien III, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 726 (1908).

Θ	Fluorbenzol	Kohlensäure	Ammoniak
	$f_0 = 3{\cdot}2915$	$f_0 = 5{\cdot}1055$	$f_0 = 3{\cdot}2388$
	$a = 0{\cdot}6344$	$a = 3{\cdot}1686$	$a = 0{\cdot}5638$
	$b = 0{\cdot}02033$	$b = 0{\cdot}02024$	$b = 0{\cdot}04286$
	$e = 41{\cdot}7$	$e = 60{\cdot}5$	$e = 106{\cdot}8$
	$\lg\pi - \lg p_k = f$	$\lg\pi - \lg p_k = f$	$\lg\pi - \lg p_k = f$
0	3·3118	5·1459	3·2817
0·1	3·2506	4·8313	3·2300
0·2	3·1899	4·5172	3·1796
0·3	3·1299	4·2038	3·1306
0·4	3·0711	3·8916	3·0843
0·5	3·0140	3·5812	3·0418
0·6	2·9600	3·2739	3·0062
0·7	2·9117	2·9727	2·9840
0·8	2·8768	2·6858	2·9940
0·9	2·8885	2·4505	3·1267
1·0	(0·4771)	(0·4771)	(0·4771)

Θ	π/p_k	π/π_k	π/p_k	π/π_k	π/p_k	π/π_k
0	2050	683·3	139900	46633·3	1913·0	637·7
0·1	1781	593·7	67810	22603·3	1698·0	566·0
0·2	1548	516·0	32900	10966·7	1512·0	504·0
0·3	1349	449·7	15990	5330·0	1351·0	450·3
0·4	1178	392·7	7791	2597·0	1214·0	404·7
0·5	1033	344·3	3812	1270·7	1101·0	367·0
0·6	912	304·0	1879	626·3	1014·0	338·0
0·7	816	272·0	939·1	313·0	963·8	321·3
0·8	753	251·0	485·1	161·7	986·3	328·8
0·9	773·6	257·9	282·2	94·1	1339·0	446·3

Aus:
$$\log\frac{\pi}{p_k} = f$$
und:
$$\log\frac{p}{p_k} = f - \frac{f}{\Theta}$$
folgt:
$$\log\frac{\pi}{p} = \log\frac{\pi}{p_k} - \log\frac{p}{p_k}$$
$$= \frac{f}{\Theta},$$
was folgende Werte gibt:

Θ	Fluorbenzol $\lg\frac{\pi}{p} = \frac{f}{\Theta}$	$\frac{\pi}{p}$	Kohlensäure $\lg\frac{\pi}{p} = \frac{f}{\Theta}$	$\frac{\pi}{p}$	Ammoniak $\lg\frac{\pi}{p} = \frac{f}{\Theta}$	$\frac{\pi}{p}$
0	∞	∞	∞	∞	∞	∞
0·1	32·5060	$3260 . 10^{29}$	48·3130	$2056 . 10^{45}$	32·3000	$1995 . 10^{29}$
0·2	16·1500	$1413 . 10^{13}$	22·5860	$3855 . 10^{19}$	15·8980	$7907 . 10^{12}$
0·3	10·4330	$2710 . 10^{7}$	14·0127	$1030 . 10^{11}$	10·4353	$2725 . 10^{7}$

Θ	Fluorbenzol $\lg \frac{\pi}{p} = \frac{f}{\Theta}$	$\frac{\pi}{p}$	Kohlensäure $\lg \frac{\pi}{p} = \frac{f}{\Theta}$	$\frac{\pi}{p}$	Ammoniak $\lg \frac{\pi}{p} = \frac{f}{\Theta}$	$\frac{\pi}{p}$
0·4	7·6777	4761 . 10⁴	9·7290	5358 . 10⁶	7·7108	5138 . 10⁴
0·5	6·0280	1667000	7·1624	14530000	6·0836	1212000
0·6	4·9333	85700	5·4565	286100	5·0103	102400
0·7	4·1596	14440	4·6818	48060	4·2629	18320
0·8	3·5960	3945	3·3572	2276	3·7425	5527
0·9	3·2094	1621	2·7228	528·2	3·4741	2979
1·0	(0·4771)	(3·0)	(0·4771)	(3·0)	(0·4771)	(3·0)

Diese Werte sind allerdings viel höher als die in den „Verdampfungsstudien I" berechneten[1]; sie stimmen aber bis zu den höchsten Temperaturen recht gut mit andern, in folgender Weise berechneten überein. Es ergibt sich[2]):

$$-\lambda = RT . \ln \frac{\pi}{p}$$

$$\ln \cdot \frac{\pi}{p} = -\frac{\lambda}{RT}$$

und weil:

$$\frac{d \ln p}{d \ln T} = \frac{\lambda}{RT}$$

$$= 2{\cdot}30 \left[\frac{f_0}{\Theta} - a\,\Theta + \frac{(e+1)b}{\Theta} \, \frac{(2e+1-2e\Theta)}{(e+1-e\Theta)^2}\right]$$

ist[3]),

$$\log \frac{\pi}{p} = + \frac{f_0}{\Theta} - a\,\Theta + \frac{(e+1)b}{\Theta} \, \frac{(2e+1-2e\Theta)}{(e+1-e\Theta)^2}.$$

Das gibt für Fluorbenzol:

Θ	$+\frac{f_0}{\Theta}$	$-a\Theta$	$\frac{(e+1)b}{\Theta} \frac{(2e+1-2e\Theta)}{(e+1-e\Theta)^2}$	$\lg \cdot \frac{\pi}{p}$	$\frac{\pi}{p}$
0	+ ∞	—	∞	∞	∞
0·1	+ 32·9150	— 0·0634	0·0848	32·9364	8638 . 10²⁹
0·2	+ 16·4575	— 0·1269	0·1696	16·5002	3164 . 10¹³
0·3	+ 10·9717	— 0·1903	0·2543	10·9722	9380 . 10⁷
0·4	+ 8·2287	— 0·2538	0·3391	8·3140	2061 . 10⁵
0·5	6·5830	— 0·3172	0·4239	6·6897	4894000
0·6	5·4525	— 0·3806	0·5087	5·5806	380700
0·7	4·6131	— 0·4441	0·5935	4·7625	57880
0·8	4·1144	— 0·5075	0·6982	4·6151	41220
0·9	3·6572	— 0·5720	0·7630	3·8492	7066
1·0	3·2915	— 0·6344	0·8478	3·5049	3198

[1]) Loc. cit.

[2]) Zur Kenntnis der Dampftension, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, **1**, **113** (1907).

[3]) Das letzte Glied dieser Gleichung [Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 3, 359, (1908)] ist in vorstehender Weise zu berichtigen.

Wir wollen schliesslich noch unter Berücksichtigung der früher gewonnenen Anschauungen und unter Annahme eines unveränderlichen R den Wert von $\frac{p+\pi}{p}$ aus der van der Waalsschen Gleichung berechnen. Setzen wir:

$$\pi = mp,$$

so ist:

$$(m+1)p(v-b) = RT,$$

und daher:

$$(m+1) = \frac{RT}{p(v-b)}.$$

Wir berechnen zunächst $\log R.T$, dann:

$$\log \frac{p}{p_k} = f\left(1-\frac{1}{\Theta}\right),$$

ferner:

$$\Delta_{fl} = 2-\Theta+2\sqrt[3]{1-\Theta}-b'\sqrt[3]{(1-\Theta)^2}+\frac{d'(1-\Theta)}{e'\Theta+1}$$

und endlich:

$$\frac{b}{b_k} = \frac{3+\Theta}{4}.$$

Wir benutzen hierbei eine Zustandsgleichung, die wir erhalten, wenn wir:

$$p = \Pi p_k$$
$$\pi = mp = m\Pi p_k$$
$$D = \Delta D_k$$
$$b = Bb_k$$

setzen; sie lautet:

$$(m+1)\Pi p_k\left(\frac{1}{\Delta D_k}-Bb_k\right) = R\Theta T_k,$$

oder weil $v_k = 3b_k = \frac{1}{D_k}$ ist:

$$(m+1)\Pi p_k\left(\frac{3}{\Delta}-B\right)b_k = R\Theta T_k$$

$$m+1 = \frac{R\Theta T_k}{\Pi\left(\frac{3}{\Delta}-B\right)p_k.b_k} = \frac{T_k.R.\Theta}{\Pi\left(\frac{1}{\Delta}-\frac{B}{3}\right)p_k.v_k}.$$

Für Fluorbenzol ist:

$$R = 0.0821$$
$$T_k = 559.55$$
$$p_k = 44.62$$
$$b_k = 0.0904$$

$$\frac{RT_k}{p_k.v_k} = \frac{45.939}{4.096} = 3.79786$$

$$\log \frac{R.T_k}{p_k.v_k} = 1.0573.$$

Θ	$1-\frac{1}{\Theta}$	f	$\lg \Pi = f\left(1-\frac{1}{\Theta}\right)$	Π
0	$-\infty$	3·3118	$-\infty$	0
0·1	-9	3·2506	$-29·2554$	$0·0^{29}$ 5554
0·2	-4	3·1899	$-12·7596$	$0·0^{12}$ 1739
0·3	$-2·337$	3·1299	$-7·3021$	$0·0^{7}$ 4988
0·4	$-1·5$	3·0711	$-4·6067$	$0·0^{4}$ 2473
0·5	-1	3·0140	$-3·0140$	$0·0^{3}$ 9683
0·6	$-0·667$	2·9600	$-1·9743$	0·0 1061
0·7	$-0·429$	2·9117	$-1·2491$	0·0 5635
0·8	$-0·25$	2·8768	$-0·7192$	0 1909
0·9	$-0·111$	2·8885	$-0·3206$	0 4780
1·0	0	$f_0 \cdot a + {}^0/_0$	0	1

Zur Berechnung von Δ_β haben wir die Konstanten:

$$b = 0·194$$
$$d = 0·129$$
$$e = 50.$$

Wir erhalten so:

Nach vorigem ist:

Θ	$\lg \Theta$	$\frac{1}{\Delta} - \frac{B}{3}$	$\lg\left(\frac{1}{\Delta} - \frac{B}{3}\right)$
0	$-\infty$	0	$-\infty$
0·1	-1	0·0142	$-1·8477$
0·2	$-0·6990$	0·0191	$-1·7190$
0·3	$-0·5229$	0·0255	$-1·5935$
0·4	$-0·3979$	0·0339	$-1·4698$
0·5	$-0·3010$	0·0453	$-1·3439$
0·6	$-0·2218$	0·0600	$-1·2218$
0·7	$-0·1549$	0·0834	$-1·0788$
0·8	$-0·0969$	0·1163	$-0·9344$
0·9	$-0·0458$	0·1783	$-0·7488$
1·0	0·0000	0·6667	$-0·1761$

Das Schlussergebnis ist folgendes:

Θ	$\lg(m+1) = \lg \cdot \frac{p+\pi}{p}$	$\frac{p+\pi}{p}$	$\lg \frac{p+\pi}{p_k}$	$\frac{p+\pi}{p_k}$
0	∞	∞^2	∞	∞
0·1	31·1590	$1442 \cdot 10^{28}$	1·9036	80·17
0·2	14·8369	$6869 \cdot 10^{11}$	2·0773	119·5
0·3	9·4300	$2692 \cdot 10^{6}$	2·1279	134·2
0·4	6·7356	5440000	2·1289	134·6
0·5	5·1142	130100	2·1002	126·0
0·6	4·0316	10750	2·0573	114·1
0·7	3·2303	1699	1·9812	95·76
0·8	2·6140	411·1	1·8948	78·49
0·9	1·9809	95·70	1·6609	45·74
1·0	1·1334	13·60	1·1334	13·60

Θ	$\lg(p+\pi)$	$\pi+p$
$= 0.1$	$= 3.5531$	$= 3574$
$= 0.2$	$= 3.7268$	$= 5331$
$= 0.3$	$= 3.7774$	$= 5990$
$= 0.4$	$= 3.7784$	$= 6003$
$= 0.5$	$= 3.7497$	$= 5620$
$= 0.6$	$= 3.7068$	$= 5091$
$= 0.7$	$= 3.6307$	$= 4273$
$= 0.8$	$= 3.5443$	$= 3502$
$= 0.9$	$= 3.3098$	$= 2041$
$= 1.0$	$= 2.7829$	$= 606.6$

Die Gleichung versagt somit vollständig. Dass die Werte von $\pi + p$ nur vom kritischen Punkte bis $\Theta = 0.4$ wachsen, mit weiter sinkender Temperatur aber abnehmen, kann daher rühren, dass wir für b eine lineare Temperaturfunktion annahmen, die in Wirklichkeit wohl nicht vorhanden ist. Voraussichtlich wird die Beziehung von b zu T durch eine ähnlich gekrümmte Kurve dargestellt werden, wie für v, und dann muss $v - b$ für niedere Temperatur einen grössern Wert besitzen, als den oben benutzten. Freilich wird dadurch der Nenner unseres Bruches grösser, und dadurch $p + \pi$ für niedere Temperaturen noch etwas klein ausfallen müssen. Um ein konsequentes Wachsen von $p + \pi$ mit sinkender Temperatur zu erzielen, müsste bei niedern Temperaturen $v - b$ kleiner, oder R grösser werden, als oben angenommen, d. h. es müsste bei der Abkühlung ein Zerfall komplexer Moleküle eintreten.

Weit wichtiger ist der Umstand, dass $\frac{p_k + \pi_k}{p_k} = 1 + \frac{\pi_k}{p_k}$ sich nach vorstehenden Daten zu 13·60, also $\frac{\pi}{p_k} = 12 b_0$ ergibt, während nach van der Waals $\pi = 3 p_k$ sein sollte. Um diesen Umstand zu erklären, müsste beim kritischen Punkte eine bedeutende Molekularassociation angenommen werden, nämlich: 12·6 : 3 = 4·2 oder höchstens 13·6 : 4 = 3·4. Nun haben wir allerdings schon in frühern Studien die Möglichkeit einer solchen erkannt; so finden wir beispielsweise:

$$\pi_k = \frac{a_k}{v^2_k} = 275.86,$$

also: $\frac{\pi_k}{p_k} = 275.86 : 44.62 = 6.1822$ und daher den Associationskoeffizienten $n = \frac{6.1822}{3} = 2.0607$, während sich aus $R_k = \frac{p_k \cdot v_k}{T_k} = 0.0624$ der Wert von $n = 1.315$ berechnet. Endlich ergab sich aus $\frac{v_i}{v_k} = 3.801$ gegenüber $^8/_3$ als idealen Wert, $n = 1.4254$. Der jetzt gefundene Wert

$n = 4{\cdot}2$ oder $3{\cdot}4$ ist jedoch so erheblich grösser, als die früher ermittelten, so dass nicht ausgeschlossen erscheint, dass vielleicht doch der Ausdruck $\pi = \frac{a}{v^2}$ eine Berichtigung bedürfen könne. Dafür würde auch sprechen, dass nach frühern Betrachtungen a mit steigender Temperatur kleiner wird.

Ein weiterer Grund für die oben erwähnten Abweichungen kann aber auch darin gesucht werden, dass sich die van der Waalssche Gleichung allerdings sowohl auf Gase als auf Flüssigkeiten bezieht, aber — ihre Richtigkeit vorausgesetzt — nur dann Geltung haben kann, wenn Gas oder Flüssigkeit für sich allein vorhanden ist. Diese Gleichung gibt für den kritischen Zustand den Binnendruck $\pi_k = 3 p_k$,

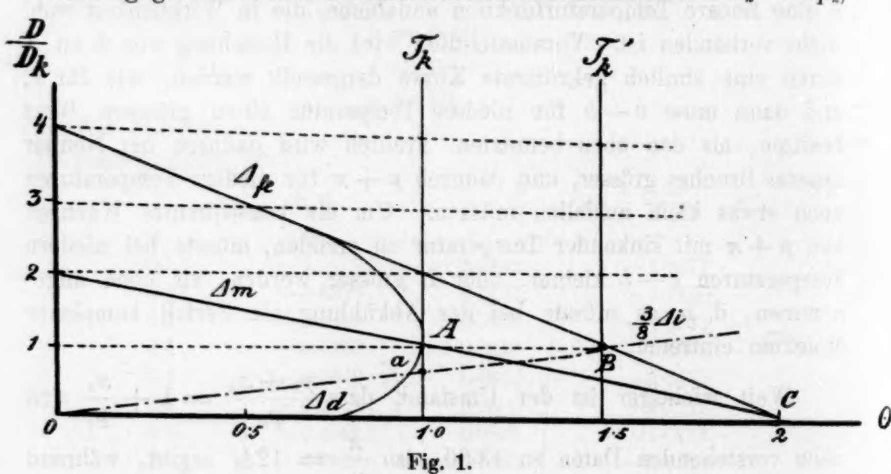


Fig. 1.

während ja, wenn Flüssigkeit und gesättigter Dampf miteinander in Berührung stehen, beim kritischen Punkte $\pi_{fl} - \pi_d = 0$ werden muss. Demzufolge wird die Dampfspannung von Flüssigkeiten, die nicht mit ihrem Dampfe in Berührung stehen, kleiner sein müssen, als wenn dies der Fall ist, und die kritische Temperatur der Flüssigkeit allein wird höher liegen, als die bei Gegenwart von Dampf betrachtete.

Betrachten wir das Diagramm, Fig. 1, so ergibt sich, dass die Flüssigkeitsdichte bis etwa $\Theta = 0{\cdot}7$ fast genau linear mit der Temperatur abnimmt.

Bei höhern Temperaturen tritt hierzu jedoch noch eine weitere Verringerung der Flüssigkeitsdichte, die auffallender Weise genau eben so gross ist, wie die gleichzeitige Vergrösserung der Dampfspannung. Die Flüssigkeit dehnt sich also bei höhern Temperaturen immer stärker aus, trotzdem der darauf lastende Dampfdruck gleichzeitig grösser wird!

Das rührt offenbar daher, dass sich die Oberflächenspannung der Flüssigkeit um jene des Dampfes vermindert.

Unter diesen Umständen liegt die Vermutung nahe, dass sich die Flüssigkeitsdichte auch noch weiterhin als lineare Temperaturfunktion erweisen würde, wenn es möglich wäre, die Dampfbildung zu verhindern. Unter diesen Umständen müsste die kritische Temperatur wachsen. Diese neue kritische Temperatur liegt jedenfalls dort, wo $\frac{v}{v_k} = 1$ wird, das ist bei $\Theta = 1{\cdot}5$. Soll bei dieser Temperatur auch die Bedingung der van der Waalsschen Gleichung $\frac{v_i}{v_k} = \frac{D_k}{D_i} = {}^8/_3$ erfüllt sein, so muss für Fluorbenzol $p_k' = 2{\cdot}1372\ p_k = 95{\cdot}32$ Atmosphären sein.

Lassen wir umgekehrt den Ausdruck $p_k = \frac{\pi_k}{3}$ gelten, so wird $m + 1 = 4$, und wir erhalten:

$$4 = \frac{T_k' \,.\, R \,.\, \Theta}{\Pi\left(\frac{1}{\Delta} - \frac{B}{3}\right) v_k \,.\, p_k'} .$$

Darin ist $T_k = 1{\cdot}5\ T_k = 839{\cdot}33$, während v_k unverändert bleibt.

Wir finden somit, da $\Theta_k' = \Pi_k' = \Delta_k = B_k = 1$ ist:

$$p'_k = \frac{RT'_k}{{}^8/_3 v_k},$$

$$= \frac{3 \,.\, R \,.\, T_k'}{8 \,.\, v_k},$$

$$= \frac{{}^9/_{16} \,.\, R \,.\, T_k}{v_k},$$

$$= 95{\cdot}32 \text{ Atmosphären}$$

wie oben. Das ist keineswegs ein Zufall, sondern muss in allen Fällen zutreffen, indem unter der Annahme $v_i = {}^8/_3 v_k$ sich derselbe Ausdruck für p'_k ergibt.

Bei der idealen kritischen Temperatur T_k' sind somit die drei Bedingungen:

$$\frac{v_i}{v_k} = {}^8/_3;\ \pi_k' = 3p_k' \text{ und } v_k = 3b'_k$$

tatsächlich erfüllt.

Unser Diagramm (Fig. 1) zeigt somit den wirklichen (d. i. den durch Beobachtung feststellbaren) kritischen Punkt bei A (wirkliche oder wahre kritische Temperatur $= T_k$); ferner jenen Punkt B, bei welchem

die Dichte der idealen Flüssigkeit der kritischen Dichte gleich wird, und den wir als idealen kritischen Punkt bezeichnen wollen ($T_k' = {}^3/_2 T_k$); beim Punkt C endlich wird die Dichte der idealen Flüssigkeit Null; hier hört somit die Existenzfähigkeit der Flüssigkeit unter allen Umständen auf, weshalb wir diesen Punkt als absoluten kritischen Punkt bezeichnen wollen ($T_k'' = 2 T_k$).

Beim idealen kritischen Punkte wird die Dichte unserer idealen Flüssigkeit — wie es die van der Waalssche Gleichung verlangt — $^3/_8$ der Dichte des Dampfes, wenn sich dieser wie ein ideales Gas verhielte. Das ist aber nichts anderes als die Dichte des Dampfes bei T_k' und dem idealen kritischen Drucke p_k'. Die Linie OB stellt somit die idealen Dampfdichten dar, wenn sich der gesättigte Dampf wie ein ideales Gas verhielte. Es ist auffallend, dass diese Linie die Dampfdichtenkurve der gesättigten Dämpfe im Punkte a schneidet, dass also bei niedern Temperaturen die Dichte des gesättigten Dampfes kleiner, bei höhern Temperaturen aber grösser wird, als diese „ideale“ Dampfdichte. Wir werden später ähnliches beim Dampfdrucke sehen.

Durch die eben betrachteten Anschauungen haben wir jene Temperatur kennen gelernt, bei welcher drei für den kritischen Punkt geltende Bedingungen der van der Waalsschen Gleichung erfüllt sind: $\frac{v_i}{v_k} = {}^8/_3$, $v_k = 3 b_k$ und $\frac{a}{v_k^2} = 3 p_k$. Sie gestatten aber auch für die Mathiassche Regel von der geraden Mittellinie, die ja mit den Erfahrungen so überraschend gut übereinstimmt, eine plausible Erklärung zu gewinnen. Die Linie $4C$ stellt die Dichte der idealen Flüssigkeit dar, wenn kein Dampf vorhanden ist, d. h. wenn die Dampfdichte Null ist. $2C$ ist dann das arithmetische Mittel zwischen der idealen Flüssigkeitsdichte und der Dampfdichte Null.

Wenn Dampf vorhanden, so verringert sich hierdurch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit um $\frac{a}{D_d^2}$, und die Flüssigkeit muss sich daher ausdehnen. Hierdurch verringert sich die Flüssigkeitsdichte um ebensoviel, als die Dichte des gesättigten Dampfes beträgt, und unsere Linie $2C$ muss daher auch das arithmetische Mittel zwischen Flüssigkeitsdichte und Dampfdichte darstellen.

Die folgende Tabelle enthält für einige Körper, für welche die kritischen Daten genügend bekannt sind, die Werte von T_k, p_k, v_k, T_k', p_k', π_k' und $\frac{p_k'}{p_k}$ zusammengestellt[1]).

---

[1]) Da der physikalische Chemiker häufig mit umfangreichen Ziffernrechnungen

Substanz	kritischer Punkt			idealer kritischer Punkt				
	T_k	p_k	v_k	$T_k' = {}^3/_2 T_k$	$p_k'+\pi_k' = {}^9/_4 \cdot \frac{R.T_k}{v_k}$	p_k'	π_k'	$\frac{p_k'}{\pi_k}$
Äther	470·0	35·768	0·3557	705·0	244·0511	61·0128	183·0384	1·7058
„	466·61	36·28	0·2842	699·93	303·2472	75·8118	227·4354	2·0896
Äthylacetat	522·5	39·65	0·2940	783·75	328·2508	82·0627	246·1881	2·0696
„	523·1	38·00	0·2860	784·65	337·8201	84·4550	253·3650	2·2330
Äthylbutyrat	565·8	30·24	0·4203	848·7	248·6396	62·1599	126·4797	2·0555
Äthylen	283·1	51·00	0·1333	424·65	392·2625	98·0656	294·1968	1·9229
„	„	„	0·0778	„	672·0898	168·0225	504·0675	3·2946
„	„	„	0·0875	„	597·5836	149·3959	448·1877	2·9293
Äthylformiat	506·1	49·16	0·2349	759·15	397·9424	99·4856	298·4568	2·0237
„	508·3	46·83	0·2289	762·45	410·1485	102·5371	307·6113	2·1894
Äthylenchlorid	523·0	50·00	0·2363	784·5	408·7953	102·1986	306·5958	2·1895
Äthylisobutyrat	543·4	30·13	0·4203	815·1	238·7965	59·6991	179·0973	1·9814
Äthylpropionat	545·4	34·64	0·3566	818·1	282·4884	70·6221	211·8663	2·0387
„	545·9	33·17	0·3440	818·85	293·1038	73·2759	219·8277	2·2091
Alkohol	516·6	62·76	0·1597	774·9	597·4703	149·3676	448·1028	2·3800
„	516·1	62·96	0·1670	774·15	570·8004	142·7001	428·1003	2·2665
Amylformiat	575·6	34·12	0·4681	863·4	227·1166	56·7791	170·3373	1·6641
Benzol	561·5	47·89	0·2561	842·25	404·9553	101·2388	303·7164	2·1140
Brombenzol	670·0	44·62	0·3256	1005·0	380·0645	95·0161	285·0483	2·1295
Chlorbenzol	633·0	44·62	0·3079	949·5	379·7177	94·9294	284·7882	2·1275
Chlorkohlenstoff	556·15	44·97	0·2762	834·23	371·9074	92·9768	278·9304	2·0675
Chlorwasserstoff	325·3	86·00	0·0598	487·95	1004·7309	251·1827	753·5481	2·9207
Diisobutyl	549·8	24·55	0·4818	824·7	210·7680	52·6920	158·0760	2·1463
Diisopropyl	500·4	30·72	0·3567	750·6	259·1081	64·7770	194·3310	2·1086
Essigsäure	594·6	57·11	0·1712	891·9	641·4873	160·3718	481·1154	2·8081
Fluorbenzol	559·55	44·62	0·2711	839·33	381·2720	95·3180	285·9540	2·1362
Heptan, normal	539·9	26·86	0·4272	809·85	233·4259	58·3565	175·0695	2·1726
Hexan, „	507·8	29·62	0·3669	761·70	255·6300	63·9075	191·7225	2·1576
Hexamethylen	553·0	39·80	0·3071	829·50	332·5923	83·1481	249·4443	2·0891
Isobutylacetat	561·3	31·40	0·4128	841·95	251·1437	62·7859	188·3577	1·9995
Isobutylformiat	551·2	38·29	0·3543	826·80	287·3459	71·8365	215·5095	1·8761
Jodbenzol	721·0	44·62	0·3509	1081·5	379·5061	94·8765	284·6295	2·1263
Kohlensäure	304·35	72·9	0·0948	456·53	592·9688	148·2422	444·7266	2·0335
Methylacetat	505·9	47·54	0·2313	758·85	403·9764	100·9941	302·9823	2·1244
„	506·7	46·29	0·2290	760·05	408·6790	102·1697	306·5092	2·2072
Methyläther	441·4	46·27	0·1954	662·10	417·2292	104·3074	312·9222	2·2543
Methylalkohol	513·0	78·63	0·1175	769·50	806·3923	201·5981	604·7943	2·5639
Methylbutyrat	551·0	30·02	0·3505	826·50	290·3557	72·5889	217·7667	2·4180
„	554·25	34·21	0·3397	832·88	301·3540	75·3385	226·0155	2·2022
Methylformiat	487·0	56·62	0·1719	730·50	523·2629	130·8157	392·4471	2·3104
Methylisobutyrat	540·55	33·88	0·3386	810·83	294·5646	73·6412	220·9236	2·1736
Methylpropionat	528·7	39·88	0·2933	793·05	332·9386	83·2346	249·7041	2·0871
„	530·4	39·51	0·2816	795·60	334·0091	83·5023	250·5069	2·1134
Methylvalerat	566·7	31·50	0·4158	850·05	241·7303	60·4326	181·2978	1·9185
Oktan, normal	569·2	24·645	0·4900	853·80	214·5536	53·6384	160·9152	2·1764
Pentan	470·2	33·03	0·3099	705·30	280·2386	70·0596	210·1790	2·1211
Propylacetat	549·2	33·17	0·3449	823·80	294·1062	73·5265	220·5798	2·2167
„	549·3	34·80	0·3517	823·95	288·4723	72·1181	216·3543	2·0724

---

zu tun hat, möge hier auf die vorzüglichen Deltonschen Rechenmaschinen der Firma Bunzel in Wien aufmerksam gemacht werden, die ein rasches und sicheres Rechnen gestatten.

Substanz	kritischer Punkt			idealer kritischer Punkt				
	T_k	p_k	v_k	$T_k' = {}^3/_2 T_k$	$p_k' + \pi_k' = {}^9/_4 \cdot \frac{R.T_k}{v_k}$	p_k'	π_k'	$\frac{p_k'}{p_k}$
Propylalkohol	536·7	50·16	0·2194	805·05	451·8163	112·9541	338·8623	2·2519
Propylformiat	537·85	40 05	0·2845	806·78	349·1771	87·2943	261·8829	2·1771
„	533·8	42·70	0·2825	800·70	349·0013	87·2503	261·7509	2·0433
Sauerstoff	155·3	50·00	0·0529	232·95	542·2289	135·5572	406·716	2·7111
„	154·2	50·08	„	231·30	538·3883	134·5971	403·7913	2·6876
„	155·3	50·00	0·0492	232·95	583·0063	145·7516	437·2548	2·9150
„	154·2	50·08	„	231·30	578·8768	144·7192	434·1576	2·8898
Schweflige Säure	428·4	78·90	0·1230	642·60	643·2966	160·8241	482·4726	2·0383
„	„	„	0·1306	„	605·8613	151·4653	454·3959	1·9197
Stickoxydul	311·8	75·50	0·0969	467·70	594·3185	148·5796	385·7388	1·9679
Stickstoff	127·0	33·00	0·0757	190·50	309·8666	77·4667	232·4001	2·3475
„	126·5	35·00	„	119·75	308·6466	77·1616	231·4850	2·2046
„	127·0	33·00	0·0636	190·50	368·8192	92·2048	276·6144	2·7941
„	126·5	35·00	„	189·75	367·3671	91·8418	275·5254	2·6241
Wasser	637·3	194·61	0·0420	955·95	2802·6026	700·6506	2101·9521	3·6003
Zinntetrachlorid	591·7	36·95	0·3518	887·55	310·6509	77·6627	232.9881	2·1018

Die Zusammenstellung zeigt, dass das Verhältnis $\frac{p_k'}{p_k}$ bei ausgesprochen associierenden Stoffen, wie hydroxylhaltige Körper, Salzsäure usw. auffallend gross ist, während es bei Körpern mit normalem Molekulargewicht etwa $= 2$ zu sein scheint. Das gibt die Möglichkeit, den Associationskoeffizienten für den kritischen Punkt zu berechnen, und mittels desselben das kritische Molekularvolumen, sowie p_k' und π_k' zu korrigieren[1]).

Die folgende Tabelle enthält den so berechneten Associationskoeffizienten $n = {}^1/_2 \frac{p_k'}{p_k}$, sowie die korrigierten Molekularvolumina $n \, . \, v_k$ und idealen kritischen Drucke $\frac{p_k'}{n}$ und $\frac{\pi_k'}{n}$.

Stoff	n	$n \, . \, v_k$	$\frac{p_k'}{n} = 2 p_k$	$\frac{\pi_k'}{n}$
Äther	0·8529	0·3034	71·536	214·608
„	1·0448	0·2969	72·56	217·68
Äthylacetat	1·0348	0·3042	79·30	237·90
„	1·1165	0·3193	76·00	228·00
Äthylbutyrat	1·0278	0·4320	60·48	181·44
Äthylen	0·9615	0·1282	102·00	306·00
„	1·6473	0·1282	102·00	306·00
„	1·4647	0·1282	102·00	306·00

[1]) Er scheint übrigens das Associationsvermögen mit wachsendem Molekulargewicht abzunehmen; wie die Alkohole zeigen, während bei niederem Molekulargewicht auch nicht hydroxylhaltige Stoffe (Äthylen, HCl, Sauerstoff, Stickstoff und Wasser) zur Molekularassociation neigen.

Stoff	n	$n \cdot v_k$	$\frac{p_k'}{n} = 2p_k$	$\frac{\pi_k'}{n}$
Äthylformiat	1·0119	0·2377	98·32	294.96
„	1·0947	0·2506	93·66	280·98
Äthylidenchlorid	1·0948	0·2587	100·00	300·00
Äthylisobutyrat	0·9907	0·4164	60·26	180·78
Äthylpropionat	1·0194	0·3635	69·28	207·84
„	1·1046	0·3800	66·34	199·02
Alkohol	1·1900	0·1900	125·52	376·56
„	1·1333	0·1893	125·92	377·76
Äthylformiat	0·8321	0·3895	68·24	204·72
Benzol	1·0570	0·2718	95·78	287·34
Brombenzol	1·0648	0·2509	89·24	267·72
Chlorbenzol	1·0638	0·3275	89·24	267·72
Chlorkohlenstoff	1·0338	0·2855	89·94	269·82
Chlorwasserstoff	1·4604	0·0873	172·00	516·00
Diisobutyl	1·0732	0·5171	49·10	147·30
Diisopropyl	1·0543	0·3761	61·44	184·32
Essigsäure	1·4041	0·2404	114·22	342·66
Fluorbenzol	1·0681	0·2896	89·24	267·72
Heptan, normal	1·0863	0·4641	53·72	161·16
Hexan, „	1·0788	0·3958	59·24	177·72
Hexamethylen	1·0446	0·3208	79·60	238·80
Isobutylacetat	0·9998	0·4127	62·80	188·40
Isobutylformiat	0·9381	0·3324	76·58	229·74
Jodbenzol	1·0632	0·3731	89·24	267·72
Kohlensäure	1·0168	0·0964	145·8	437·4
Methylacetat	1·0622	0·2457	95·08	285·24
„	1·1036	0·2527	92·58	277·74
Methyläther	1·1272	0·2203	92·54	277·62
Methylalkohol	1·2820	0·1506	157·26	471·78
Methylbutyrat	1·2090	0·3501	60·04	180·12
„	1·1011	0·3740	68·42	205·26
Methylformiat	1·1552	0·1986	113·24	339·72
Methylisobutyrat	1·0868	0·3680	67·76	203·28
Methylpropionat	1·0436	0·3061	79·76	239·28
„	1·0567	0·2976	79·02	237·06
Methylvalerat	0·9593	0·3989	63·00	189·00
Oktan, normal	1·0882	0·5332	49·29	147·87
Pentan	1·0606	0·3287	66·06	198·18
Propylacetat	1·1084	0·3823	66·34	199·02
„	1·0362	0·3644	69·60	208·80
Propylalkohol	1·1255	0·2469	100·32	300·96
Propylformiat	1·0886	0·3097	80·10	240·30
„	1·0217	0·2886	85·40	256·20
Sauerstoff	1·3556	0·0717	100·00	300·00
„	1·3438	0·0711	100·16	300·48
„	1·4575	0·0717	100·00	300·00

Stoff	n	$n \cdot v_k$	$\frac{p_k'}{n} = 2p_k$	$\frac{\pi_k'}{n}$
Sauerstoff	1·4449	0·0711	100·16	300·48
Schweflige Säure	1·0192	0·1254	151·80	455·40
„ „	0·9599	0·1254	151·80	455·40
Stickoxydul	0·9840	0·0953	151·00	453·00
Stickstoff	1·1738	0·0889	66·00	198·00
„	1·1023	0·0834	70·00	210·00
„	1·3971	0·0889	66·00	198·00
„	1·3121	0·0834	70·00	210·00
Wasser	1·8002	0·0756	389·22	1167·66
Zinntetrachlorid	1·0509	0·3697	73·90	221·70

Mit Hilfe dieser Daten lässt sich sowohl $a' = p_k' v_k^2$ als der korrigierte Wert $n a' = \frac{p_k'}{n} \cdot n^2 v_k^2 = n \cdot \pi_k' \cdot v_k^2$ berechnen. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle mit den schon früher[1]) gegebenen zusammengestellt.

Substanz	v_k^2	$a' = \pi_k' v_k^2$	$n \cdot a'$	a[2])
Äther	0·1265	41·460	35·361	17·608
„	0·0808	18·378	19·201	17·725
Äthylacetat	0·0864	21·288	22·029	19·758
„	0·0818	20·724	23·138	20·665
Äthylbutyrat	0·1767	32·952	33·868	30·385
Äthylen	0·0178	5·238	5·036	3·939
„	0·0061	3·075	5·065	4·507
„	0·0077	3·450	5·053	4·446
Äthylformiat	0·0552	16·476	16·672	14·951
„	0·0524	16·119	17·645	15·829
Äthylidenchlorid	0·0558	17·109	18·731	15·666
Äthylisobutyrat	0·1767	31·647	31·353	29·173
Äthylpropionat	0·1272	26·949	27·472	24·645
„	0·1183	26·007	28·727	25·796
Alkohol	0·0255	11·427	13·598	11·063
„	0·0279	11·943	13·535	bis 12·204
Amylformiat	0·2191	37·320	31·054	27·865
Benzol	0·0650	19·743	20·868	18·891
Brombenzol	0·1060	30·216	32·174	28·848
Chlorbenzol	0·0948	26·997	28·719	25·771
Chlorkohlenstoff	0·0763	21·282	22·001	18·942
Chlorwasserstoff	0·0036	2·712	3·961	3·148
Diisobutyl	0·2321	36·689	39·375	35·302
Diisopropyl	0·1272	24·719	25·061	23·302
Essigsäure	0·0293	14·097	19·794	17·770

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 595 ff. (1908).

Substanz	v_k^2	$a' = \pi_k' v_k^2$	$n \cdot a'$	a
Fluorbenzol	0·0735	21·018	22·449	20·138
Heptan, normal	0·1825	31·950	34·707	31·024
Hexan, „	0·1346	25·806	27·840	24·985
Hexamethylen	0·0943	23·523	24·572	22·494
Isobutylacetat	0·1704	32·096	32·090	28·798
Isobutylformiat	0·1255	27·046	25·372	22·774
Jodbenzol	0·1231	35·038	37·252	33·441
Kohlensäure	0·0094	4·180	4·250	3·645
Methylacetat	0·0535	16·210	17·218	15·448
„	0·0524	16·061	17·725	16·254
Methyläther	0·0382	11·954	13·475	8·158
Methylalkohol	0·0138	8·346	10·700	9·608 bis 10·535
Methylbutyrat	0·1229	26·764	32·358	24·189
„	0·1154	26·082	28·719	25·766
Methylformiat	0·0295	11·577	13·374	10·951
Methylisobutyrat	0·1146	25·318	27·516	24·752
Methylpropionat	0·0860	21·475	22·411	20·118
„	0·0793	19·865	20·991	20·432
Methylvalerat	0·1729	31·346	30·070	29·259
Oktan, normal	0·2401	38·636	42·044	37·706
Pentan „	0·0960	20·177	21·400	19·210
Propylacetat	0·1190	26·249	29·094	26·105
„	0·1237	26·763	27·732	24·884
Propylalkohol	0·0481	16·299	18·345	16·478
Propylformiat	0·0809	21·186	23·063	20·716
„	0·0798	20·888	21·341	19·149
Sauerstoff	0·0028	1·139	1·544	1·384
„	0·0028	1·131	1·520	—
„	0·0024	1·049	1·529	1·344
„	0·0024	1·042	1·506	—
Schweflige Säure	0·0151	7·285	7·425	5·672
„ „	0·0171	7·770	7·458	—
Stickoxydul	0·0094	3·626	3·568	3·650
Stickstoff	0·0057	1·325	1·555	1·313
„	0·0057	1·319	1·454	—
„	0·0040	1·106	1·545	1·404
„	0·0040	1·102	1·446	—
Wasser	0·0018	3·784	6·812	5·825
Zinntetrachlorid	0·1238	28·844	30·312	27·201

Die reduzierten Dichten aller idealen Flüssigkeiten (Δ_{fl}'), sowie ihre reduzierten Volumina $\left(\Phi = \frac{1}{\Delta_{fl}'}\right)$ und ihre reduzierten Binnendrucke $\left(\frac{\pi'}{\pi_k'} = \frac{D_{fl}^2}{D_k^2}\right)$ ändern sich mit der reduzierten Temperatur in gleicher Weise:

Θ	$\Delta'_{fl.}$	$\Phi_{fl.}' = \frac{1}{\Delta_{fl.}'}$	$\frac{\pi'}{\pi_k'} = \left(\frac{D_{fl.}'}{D_k'}\right)^2$
0	4	0·25000	16·00
0·1	3·8	0·26315	14·44
0·2	3·6	0·27777	12·96
0·3	3·4	0·29411	11·56
0·4	3·2	0·31250	10·24
0·5	3·0	0·33333	9·00
0·6	2·8	0·35714	7·84
0·7	2·6	0·38461	6·76
0·8	2·4	0·41667	5·76
0·9	2·2	0·45454	4·84
1·0	2·0	0·50000	4·00
1·1	1·8	0·55556	3·24
1·2	1·6	0·62500	2·56
1·3	1·4	0·71428	1·96
1·4	1·2	0·83333	1·44
1·5	1·0	1·00000	1·00
2·0	0	∞	0·00

Aus den letzten Werten erhält man durch Multiplikation mit π_k' $\left(\text{oder mit dem korrigierten Werte } \frac{1}{n} \cdot \pi_k'\right)$ den Binnendruck der idealen Flüssigkeit in Atmosphären wie beispielsweise für Fluorbenzol.

Θ	π'	$\frac{1}{1·0681} p_k'$
0	4575·3600 Atm.	4283·5200
0·1	4129·2624 „	3865·8768
0·2	3706·0416 „	3469·6512
0·3	3305·6976 „	3094·8432
0·4	2928·2304 „	2741·4528
0·5	2573·6400 „	2409·4800
0·6	2241·9264 „	2098·9248
0·7	1933·0896 „	1809·7872
0·8	1647·1296 „	1542·0672
0·9	1384·0464 „	1295·7648
1·0	1143·8400 „	1070·8800
1·1	926·5104 „	867·4128
1·2	732·0576 „	685·3632
1·3	560·4816 „	524·7312
1·4	411·7824 „	385·5168
1·5	285·9600 „	267·7200
2·0	0·0000	0·0000

Der Binnendruck der idealen Flüssigkeit ist also beim kritischen Punkte noch ein recht bedeutender. Hier wird er jedoch durch den Binnendruck des darauf lastenden Dampfes aufgehoben. Dieser Vor-

gang ist aber jedoch kein ganz einfacher. Da sich nämlich unter der kapillaren Anziehung des Dampfes der Binnendruck der Flüssigkeit verringert, vergrössert sich gleichzeitig, wie schon früher erwähnt, auch das Volumen der Flüssigkeit bis zum kritischen Volumen (d. i. auf das Doppelte). Dadurch reduziert sich aber der Binnendruck der Flüssigkeit (auf $^1/_4$), so dass der Binnendruck des gesättigten Dampfes bei der kritischen Temperatur nur $^1/_4$ des Wertes erreicht, welchen er unter diesen Umständen bei der idealen Flüssigkeit besitzt. Für Fluorbenzoldampf ist daher $\pi_k = 285{\cdot}96$ Atm., oder $\frac{1}{n}\pi_k = 267{\cdot}72$ Atm., also eben so gross, wie der Binnendruck der idealen Flüssigkeit bei $^3/_2\, T_k$.

Die Ausdehnung — und damit die Dichtenänderung —, welche die Flüssigkeit durch Berührung mit ihrem gesättigten Dampfe erleidet, steht in einfacher Beziehung zum Binnendruck des Dampfes und jenem der idealen Flüssigkeit. Es ist ja $\pi_{fl} = \frac{a}{(v_k)^2}$ und $\pi_d = \frac{a}{v_d^2}$. Durch die Gegenwart des Dampfes verringert sich der Binnendruck der Flüssigkeit um diese Grösse. Wenn sich die Dichte der idealen Flüssigkeit in Gegenwart des Dampfes auf $x \,.\, D$ reduziert, so vermindert sich gleichzeitig der Binnendruck von aD^2 auf aD^2x^2 oder um $\pi_{fl}'(1-x^2)$. Wir haben so beim Fluorbenzol:

Θ	$\Delta_{fl.}$	$\Delta_{fl.}'$	$\Delta_{fl.}' - \Delta_{fl.}$	$\frac{\Delta_{fl.}' - \Delta_{fl.}}{\Delta_{fl.}}$	$\pi_{fl.}'$	$\pi_{fl.}$
0·5	2·97736	3·0	0·02264	0·00754	2573·6400	2573·4959
0·6	2·77001	2·8	0·02999	0·01071	2241·9264	2241·6708
0·7	2·55298	2·6	0·04702	0·01808	1933·0896	1932·4575
0·8	2·30947	2·4	0·09053	0·03773	1647.1296	1644·7841
0·9	1·98649	2·2	0·21311	0·09687	1384·0464	1371·0585
1·0	1·00000	2·0	1·00000	0·50000	1143·8400	285·9600

Diesem Binnendrucke wirkt dann noch der Binnendruck des Dampfes entgegen, so dass die Differenz beider als wirksamer Binnendruck der Flüssigkeit in die Erscheinung tritt:

Θ	wahrer Binnendruck der Flüssigkeit neben Dampf	π_d	wirksamer Binnendruck der Flüssigkeit
0·5	2573·4959	0·1441	2573·3518
0·6	2241·6708	0·2556	2241·4152
0·7	1932·4575	0·6321	1931·8254
0·8	1644·7841	2·3455	1642·4386
0·9	1371·0585	12·9879	1358·0706
1·0	285·9600	285·9600	0·0000

Aus dem wirksamen Binnendruck der Flüssigkeit und ihrem Volumen berechnet sich dann der scheinbare Wert von $a' = \pi \,.\, v^2$:

Θ	v^2	$a' = \pi v^2$
0·5	0·0084	21·6162
0·6	0·0096	21·5176
0·7	0·0113	21·8296
0·8	0·0138	22·6657
0·9	0·0186	25·2601
1·0	0·0735	0·0000

Wir sind im vorstehenden zu folgenden Grundsätzen gelangt:

1. Die van der Waalssche Gleichung gilt ausschliesslich für eine einzige Phase (Dampf oder Flüssigkeit) allein; sie kann daher auf Verdampfungserscheinungen nicht oder doch wenigstens nicht ohne weiteres angewendet werden.

2. Bei idealen Flüssigkeiten, d. h. wenn die Dampfbildung ausgeschlossen ist, ändert sich die (ideale) Dichte proportional der Temperatur. Sie ist beim absoluten Nullpunkte gleich der vierfachen kritischen Dichte und wird bei $T_k'' = 2\,T_k$ Null.

3. Bei $T_k' = {}^3/_2\,T_k$ wird die ideale Flüssigkeitsdichte ebenso gross, wie ihre kritische Dichte; für diesen Punkt gilt $\pi_k' = 3p_k$, $v_k' = 3b_k'$ und $\frac{v_i''}{v_k} = {}^8/_3$, wie es von der van der Waalsschen Gleichung für den kritischen Punkt verlangt wird. Man kann daher diesen Punkt als idealen kritischen Punkt bezeichnen.

4. In unserm Diagramm (Fig. 1) ist $4\,C$ die Dichte der idealen Flüssigkeit, $2\,C$ aber die Mittellinie zwischen dieser und der Dampfdichte Null. Tritt nun zur Flüssigkeit noch Dampf hinzu, so wird durch die kapillare Anziehung der Dampfmoleküle die Oberflächenspannung der Flüssigkeit verringert. Demzufolge muss sich die Flüssigkeit ausdehnen, wodurch eine neuerliche Verringerung ihrer Oberflächenspannung bewirkt wird. Infolgedessen muss die Oberflächenspannung der Flüssigkeit unter diesen Umständen schon bei einer niedern Temperatur Null werden, als in dem Falle, dass kein Dampf zugegen ist. Nach unserm Diagramme tritt das dann ein, wenn $T_k = {}^1/_2\,T_k''$ geworden ist. Hier wird $\frac{D_d''}{D_k} = 1$, während die Oberflächenspannung der idealen Flüssigkeit $\frac{\pi_k'}{\pi_k} = a\left(\frac{D_{fl}''}{D_k}\right)^2 = 4$ ist. Durch die Gegenwart des Dampfes vermindert sich dieselbe auf $\frac{\pi_k}{\pi_d} = a(4-1) = 3a$, und bei dem so verminderten Binnendruck findet eine Expansion der Flüssigkeit statt, so dass $\frac{D}{D_k}$ auf die Hälfte des idealen Wertes sinkt.

Im allgemeinen gilt: Ist die Dampfdichte d, die ideale Flüssigkeitsdichte D', so ist $\pi_d = ad^2$, $\pi_{fl}' = aD_1^2$ und $\pi_{fl}'' - \pi_d = a(D_1^2 - d^2)$. Die Verringerung des Binnendruckes bewirkt schliesslich eine Ausdehnung der Flüssigkeit, bis $D' - D = d$ geworden. Der schliessliche Binnendruck der Flüssigkeit ist somit $\pi = a(D - d)^2$.

5. Da sich die Dichte der idealen Flüssigkeit bei Gegenwart des Dampfes um die Dichte des Dampfes verringert, erklärt sich auch die Mathiassche Regel in einfachster Weise.

6. Aus dem Diagramme (Fig. 1) ergibt sich für die ideale Flüssigkeit ohne weiteres:

$$\frac{D'}{D_k} = 4 - 2\Theta,$$

$$\frac{v'}{v_k} = \frac{1}{4 - 2\Theta},$$

$$\frac{\pi}{\pi_k} = (4 - 2\Theta)^2.$$

7. Dass b keine Konstante sein könne, geht schon unmittelbar aus der van der Waalsschen Gleichung selbst hervor; denn für $T = T_k$ wird $b_k = {}^1/_3\, v_k$, während für $T = 0$ offenbar $b_0 = v_0 = {}^1/_4\, v_k$ sein muss.

Zweifellos wird sich b einerseits mit der Temperatur, anderseits aber auch mit dem innern Drucke $(p + \pi)$ ändern müssen. Für $T = 0{\cdot}5\, T_k$ weicht die Dichte der Flüssigkeit noch sehr wenig von der Geraden ab, welche die idealen Flüssigkeitsdichten darstellt, so dass wir für diese Temperatur den tatsächlichen Flüssigkeitszustand ihrem idealen Zustande gleich setzen können. Bei dieser Temperatur ist aber (für Fluorbenzol):

$$v_{\frac{T_k}{2}} = \frac{v_k}{3}$$

und:

$$\pi_{\frac{T_k}{2}} = 9\,\pi_k = 2573{\cdot}64 \text{ Atm.},$$

während die Dampfspannung nur 0·0446 Atm. beträgt, also ohne weiteres vernachlässigt werden kann. Wir erhalten somit:

$$\pi_T (v_T - b_T) = RT,$$

$$9\,\pi_k (v_T - b_T) = \frac{R}{2}\, T_k,$$

während für $T = {}^2/_3\, T_k$ gilt:

$$^2/_3\, \pi_k \,.\, v_k = {}^3/_2\, R \,.\, T_k.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{(v_T - b_T)}{v_k} = \frac{R \,.\, T_k}{18 \,.\, \pi_k} \,.\, {}^4/_9\, \frac{\pi_k}{R \,.\, T_k} = {}^2/_{81}$$

und:

$$\frac{bT}{v_k} = {}^{27}/_{81} - {}^2/_{81} = {}^{25}/_{81},$$

oder allgemein, soweit p vernachlässigt werden kann

$$\frac{v_T - b_T}{v_k} = {}^4/_{81}\,\Theta.$$

Dort, wo p gegenüber π nicht mehr vernachlässigt werden kann, müssen wir auf andere Weise trachten, den Wert von $v' - b'$ zu ermitteln. Nach der van der Waalsschen Gleichung ist:

$$(p' + \pi')(v' - b') = R\,.\,\Theta\,.\,T_k$$

$$v' - b' = \frac{R\,.\,\Theta\,.\,T_k}{p' + \pi'} = \frac{R\,.\,\Theta\,.\,T_k}{p' + a\,(4 - 2\,\Theta)^2\,D_k^2}$$

und:

$$v_k = {}^{27}/_{16}\,.\,\frac{R\,.\,T_k}{a\,.\,D_k^2}.$$

Somit ist:

$$\frac{v' - b'}{v_k} = \frac{R\,.\,\Theta\,.\,T_k}{p' + a\,(4 - 2\,\Theta)^2\,D_k^2}\,.\,{}^{16}/_{27}\,.\,\frac{a\,.\,D_k^2}{R\,.\,T_k}$$

$$= {}^{16}/_{27}\,\frac{a\,.\,D_k^2\,.\,\Theta}{p' + a\,(4 - 2\,\Theta)^2\,D_k^2}$$

und:

$$\frac{v_k}{v' - b'} = {}^{27}/_{16}\left[\frac{(4 - 2\,\Theta)^2}{\Theta} + \frac{p'}{a\,.\,D_k^2\,.\,\Theta}\right]$$

$$= \frac{27}{16\,\Theta}\left[(4 - 2\,\Theta)^2 + \frac{p'}{\pi_k'}\right].$$

Dort, wo wir $p = 0$ setzen können, vereinfachen sich diese Gleichungen zu:

$$\frac{v' - b'}{v_k} = {}^{16}/_{27}\,\frac{\Theta}{(4 - 2\,\Theta)^2}$$

und:

$$\frac{v_k}{v' - b'} = {}^{27}/_{16}\,\frac{(4 - 2\,\Theta)^2}{\Theta}.$$

Da wir zunächst über den Dampfdruck unserer idealen Flüssigkeit nichts wissen, müssen wir uns vorläufig der letztern Gleichungen bedienen, mit welchen wir erhalten:

Θ	$\frac{D'}{D_k} = 4 - 2\Theta$	$\frac{\pi}{\pi_k} = (4 - 2\Theta)^2$	$\frac{v'}{v_k} = \frac{1}{4 - 2\Theta}$	$\frac{v' - b'}{v_k} = \frac{0.5926\,\Theta}{(4 - 2\Theta)^2}$	$\frac{b'}{v_k}$
0	4·	16.	0·25000	0·	0·25000
0·1	3·8	14·44	0·26315	0·00410	0·25905
0·2	3·6	12·96	0·27778	0·00914	0·26864
0·3	3·4	11·56	0·29412	0·01538	0·27874
0·4	3·2	10·24	0·31250	0·02315	0·28935
0·5	3·0	9·	0·33333	0·03292	0·30041
0·6	2·8	7·84	0·35714	0·04535	0·31179
0·7	2·6	6·76	0·38461	0·06136	0·32325
0·8	2·4	5·76	0·41667	0·08230	0·33437

Θ	$\frac{D'}{D_k} = 4 - 2\Theta$	$\frac{\pi}{\pi_k} = (4 - 2\Theta)^2$	$\frac{v'}{v_k} = \frac{1}{4-2\Theta}$	$\frac{v'-b'}{v_k} = \frac{0.5926\,\Theta}{(4-2\Theta)^2}$	$\frac{b'}{v_k}$
0·9	2·2	4.84	0·45455	0·11019	0·34436
1·0	2·0	4·	0·50000	0·14815	0·35185
1·1	1·8	3·24	0·55556	0·20120	0·35436
1·2	1·6	2·56	0·62500	0·27778	0·34722
1·3	1·4	1·96	0·71430	0·39305	0·32125
1·4	1·2	1·44	0·83333	0·57613	0·25720
1·5	1·0	1·	1·	0·88890	0·11111
1·6	0·8	0·64	1·25000	1·48150	— 0·23150
1·7	0·6	0·36	1·66667	2·79839	— 1·13172
1·8	0·4	0·16	2·50000	6·66667	— 4·16675
1·9	0·2	0·04	5·00000	28·14850	— 23·14850
2·0	0·	0·	∞	∞	— ∞

Wir finden also für $^3/_2\, T_k$ statt $b_k = {}^1/_3\, v_k$ den Wert 0·11111. Diese Abweichung können wir dazu benutzen, um $\frac{p'}{\pi_k'}$ zu ermitteln.

Für $\frac{v_k}{v' - b'}$ haben wir nämlich bei Berücksichtigung von p das Korrektionsglied:

$$\frac{27}{16\,\Theta} \cdot \frac{p'}{\pi_k'}$$

in Rechnung zu ziehen. Für $\Theta = 1{\cdot}5$ ist also:

$$\frac{27}{16\,\Theta} \cdot \frac{p'}{\pi_k'} = 0{\cdot}3750 = \frac{(1{\cdot}5)^2}{6},$$

so dass wir[1]) allgemein setzen können:

$$\frac{27}{16\,\Theta} \cdot \frac{p'}{\pi_k'} = \frac{\Theta^2}{6}.$$

Wir erhalten daher:

$$\frac{p'}{\pi_k'} = {}^{16}/_{27} \cdot \frac{\Theta^3}{6} = {}^8/_{81}\,\Theta^3$$

$$= {}^1/_3 \left(\frac{2\,\Theta}{3}\right)^3 = {}^1/_3 \left(\frac{T}{{}^3/_2\,T_k}\right)^3$$

$$= {}^1/_3 \left(\frac{T}{T_k'}\right)^3$$

oder, weil: $p_k' = \frac{\pi_k'}{3}$ ist,

$$\frac{p'}{p_k'} = \left(\frac{2\,\Theta}{3}\right)^3 = \left(\frac{T}{T_k'}\right)^2.$$

Das gibt folgende Werte:

[1]) Versuchsweise.

$\Theta = 0$	$\frac{p'}{\pi_k'} = 0$	$\frac{p_k'}{p'} = \infty$
0·1	0·0003	3333·333
0·2	0·002	500·000
0·3	0·008	125·000
0·4	0·019	52·632
0·5	0·037	27·027
0·6	0·064	15·625
0·7	0·102	9·804
0·8	0·152	6·579
0·9	0·216	4·629
1·0	0·2963	3·375[1])
1·1	0·3944	2·536
1·2	0·5120	1·953
1·3	0·6510	1·536
1·4	0·8130	1·230
1·5	1·	1·
1·6	1·2136	0·824
1·7	1·4557	0·687
1·8	1·7280	0·579
1·9	2·0323	0·492
2·0	2·3704	0·422

Aus diesen Daten ergibt sich beispielsweise für Fluorbenzol:

Θ	berechn. Dampfsp. d. ideal. Fl. p'	wirkl. Dampfspann. p	Differenz
0	0	0	0
0·1	0·0286	—	—
0·2	0·1906	—	—
0·3	0·7626	—	—
0·4	1·8111	—	—
0·5	3·5268	0·06	— 3·47
0·6	6·1005	0·52	— 5·58
0·7	9·7226	2·63	— 7·09
0·8	14·4886	8·55	— 5·94
0·9	20·5891	20·84	+ 0·25
1·0	28·2147	44·62	+ 16·40
1·5	95·3200	—	—
2·0	225·9465	—	—

Wir stossen hier auf die überraschende Erscheinung, dass die oben berechnete Dampfspannung der idealen Flüssigkeit bei niedern Temperaturen grösser ist, als die beobachtete, während bei Temperaturen

[1]) Dieses Druckverhältnis gilt für ideale Flüssigkeiten. Wenn es für den wahren kritischen Punkt halb so gross wäre, so hätten wir $\frac{p_k}{p_k'} = 1·6875$ (für Äther fanden wir früher 1·7058, für Äthylformiat 1·6641; also sehr ähnliche Werte).

über etwa $0{\cdot}9\ T_k$ das entgegengesetzte Verhalten Platz greift. Die ideale und die wirkliche Dampfdruckkurve schneiden sich also in der Nähe von $0{\cdot}9\ T_k$, was an die gleiche Erscheinung bezüglich der Kurve $\frac{Di}{D_k} = {}^3/_8$ und der $\frac{D}{D_k}$-Kurve erinnert. Wahrscheinlich stehen beide Erscheinungen tatsächlich in einem ursächlichen Zusammenhang.

Anderseits erhalten wir für $\frac{v_k}{v' - b'}$ und die damit zusammenhängenden Grössen unter Benutzung unseres Korrektionsgliedes $\frac{27}{16\,\Theta} \cdot \frac{p'}{\pi_k'} = \frac{\Theta^2}{6}$ folgende Werte:

Θ	$\frac{(4-2\,\Theta)^2}{0{\cdot}5926\,\Theta}$	$\frac{\Theta^2}{b}$	$\frac{v_k}{v'-b'}$	$\frac{v'-b'}{v_k}$	$\frac{v'}{v_k}$	$\frac{b'}{v_k}$
0	∞	0	∞	0	0·2500	0·2500
0·1	243·9024	0·0016	243·9040	0·0041	0·2632	0·2591
0·2	109·4092	0·0067	109·4159	0·0091	0·2778	0·2687
0·3	65·0195	0·0150	65·0345	0·0154	0·2941	0·2787
0·4	43·1965	0·0267	43·2232	0·0231	0·3125	0·2894
0·5	30·3766	0·0417	30·4183	0·0329	0·3333	0·3004
0·6	22·0507	0·0600	22·1107	0·0452	0·3571	0·3119
0·7	16·2972	0·0817	16·3789	0·0611	0·3846	0·3235
0·8	12·1506	0·1067	12·2573	0·0816	0·4167	0·3351
0·9	8·8752	0·1350	9·0102	0·1110	0·4546	0·3436
1·0	6·7499	0·1667	6·9166	0·1446	0·5000	0·3554
1·1	4·9701	0·2017	5·1718	0·1934	0·5556	0·3622
1·2	3·5999	0·2400	3·8399	0·2604	0·6250	0·3646
1·3	2·5442	0·2817	2·8259	0·3539	0·7143	0·3604
1·4	1·7357	0·3267	2·0624	0·4849	0·8333	0·3484
1·5	1·1250	0·3750	1·5000	0·6667	1·0000	0·3333
1·6	0·6749	0·4400	1·1149	0·8969	1·2500	0·3531
1·7	0·4597	0·4817	0·9414	1·0622	1·6667	0·6045
1·8	0·1499	0·5400	0·6899	1·4495	2·5000	1·0505
1·9	0·0355	0·6017	0·6372	1·5694	5·0000	3·4306
2·0	0·	0·6667	0·6667	1·5000	∞	∞

$v' - b'$ wächst hier beständig mit der Temperatur, während b' bis $1{\cdot}2\,T_k$ wächst, dann bis $1{\cdot}5\,T_k$ abnimmt, um später neuerdings zu wachsen. Für ${}^3/_2\ T_k$ stimmen beide Werte mit der Voraussetzung. Wenn die Ausdrücke für $v' - b'$ und $\frac{p'}{p_k}$ auch wirklich noch einer Korrektur bedürftig sein mögen, können sie doch in erster Annäherung als gültig angenommen werden.

Setzen wir in die Gleichung:

$$\left(\frac{p'}{\pi_k} + \frac{\pi'}{\pi_k}\right)\pi_k \cdot \frac{v' - b'}{v_k} \cdot v_k = R\,.\,T_k\,.\,\Theta$$

die früher gefundenen Werte:

$$\frac{p'}{\pi_k} = {}^1/_3\left(\frac{2\,\Theta}{3}\right)^3$$

$$\frac{\pi'}{\pi_k} = (4 - 2\,\Theta)^2,$$

$$\frac{v' - b'}{v_k} = {}^{16}/_{27} \cdot \frac{a \,.\, D_k^2 \,.\, \Theta}{p' + a\,(4 - 2\,\Theta)^2\,D_k^2},$$

$$p' = {}^1/_3\left(\frac{2\,\Theta}{3}\right)^3 \pi_k,$$

ein, so erhalten wir:

$$\left[{}^1/_3\left(\frac{2\,\Theta}{3}\right)^3 + (4 - 2\,\Theta)^2\right]\pi_k \,.\, {}^{16}/_{27} \,.\, \frac{a \,.\, D_k^2 \,.\, \Theta \,.\, v_k}{\left[{}^1/_3\left(\frac{2\,\Theta}{3}\right)^3 + (4 - 2\,\Theta)^2\right]\pi_k} = R \,.\, T_k \,.\, \Theta$$

oder:

$$^{16}/_{27} \,.\, a D_k^2 \,.\, \Theta \,.\, v_k = R \,.\, T_k \,.\, \Theta$$

$$^{27}/_{16} R \,.\, = \frac{a D_k^2 v_k}{T_k}$$

$$= \frac{\pi_k \,.\, v_k}{T_k},$$

oder weil $\pi_k = 3 p_k'$ ist:

$$\frac{p_k' \,.\, v_k}{T_k} = {}^9/_{16} R = \text{konst.}$$

oder:

$$\frac{T_k \,.\, v_k}{a} = \frac{16}{3\,R}.$$

Es soll demnach $\frac{p_k' \,.\, v_k}{T_k}$ für alle Stoffe denselben Wert besitzen.

In der folgenden Tabelle sind diese Werte für eine grössere Zahl von Stoffen berechnet:

	v_k	p_k'	$p_k' \,.\, v_k$	T_k	$\frac{p_k' \,.\, v_k}{T_k}$
Äther	0·3557	61·0128	21·70225	470·0	0·046175
„	0·2842	75·8118	21·54571	466·61	0·046174
Äthylacetat	0·2940	82·0627	24·12643	522·5	0·046174
„	0·2860	84·4550	24·15413	523·1	0·046174
Äthylbutyrat	0·4203	62·1599	26·12581	565·8	0·046174
Äthylen	0·1333	98·0656	13·07214	283·1	0·046174
„	0·0778	168·0898	13·07739	„	0·046193
„	0·0875	149·3959	13·07214	„	0·046174
Äthylformiat	0·2349	99·4856	23·36917	506·1	0·046174
„	0·2289	102·5371	23·47074	508·3	0·046174
Äthylidenchlorid	0·2363	102·1986	24·14953	523·0	0·046175

	v_k	p_k'	$p_k' \cdot v_k$	T_k	$\frac{p_k' \cdot v_k}{T_k}$
Äthylisobutyrat	0·4203	59·6991	25·09153	543·4	0·046175
Äthylpropionat	0·3566	70·621	25·18345	545·4	0·046174
„	0·3440	73·2759	25·20691	545·9	0·046174
Alkohol	0·1597	149·3676	23·85401	516·6	0·046175
„	0·1670	142·7001	23·83092	516·1	0·046175
Amylformiat	0·4681	56·7791	26·57830	575·6	0·046174
Benzol	0·2561	101·2388	25·92726	561·5	0·046174
Brombenzol	0·3256	95·0161	30·93724	670·0	0·046174
Chlorbenzol	0·3079	94·9294	29·22876	633·0	0·046174
Chlorkohlenstoff	0·2762	92·9768	25·68019	556·15	0·046174
Chlorwasserstoff	0·0598	251·1827	15·02073	325·3	0·046175
Diisobutyl	0·4818	52·6920	25·38701	549·8	0·046174
Diisopropyl	0·3567	64·7770	23·10569	500·4	0·064174
Essigsäure	0·1712	160·3718	27·45565	594·6	0·064174
Fluorbenzol	0·2711	95·3180	25·84071	559·55	0·046181
Heptan, normal	0·4272	58·3565	24·92990	539·9	0·046175
Hexan, „	0·3669	63·9075	23·44766	507·8	0·046174
Hexamethylen	0·3071	83·1481	25·53478	553·0	0·046175
Isobutylacetat	0·4128	62·7859	25·91802	561·3	0·046174
Isobutylformiat	0·3543	71·8365	25·45167	551·2	0·046175
Jodbenzol	0·3509	94·8765	33·29216	721·0	0.046174
Kohlensäure	0·0948	148·2422	14·05336	304·35	0·046174
Methylacetat	0·2313	100·9941	23·35994	505·9	0·046175
„	0·2290	102·1697	23·39686	506·7	0·064174
Methyläther	0·1954	104·3074	20·38167	441·4	0·046175
Methylalkohol	0·1175	201·5981	23·68778	513·0	0·046175
Methylbutyrat	0·3505	72·5889	25·44241	551·0	0·046174
„	0·3397	75·3385	25·59249	554·25	0·046174
Methylformiat	0·1719	130·8157	22·48722	487·0	0·046174
Methylisobutyrat	0·3386	73·6412	24·93491	540·55	0·046128
Methylpropionat	0·2933	83·2346	24·41271	528·7	0·046174
„	0·2816	83·5023	23·51425	530·4	0·044333
Methylvalerat	0·4158	60·4326	25·12788	566·7	0·044340
Oktan, normal	0·4900	53·6384	26·28282	569·2	0·046175
Pentan	0·3099	70·0596	21·71147	470·2	0·046173
Propylacetat	0·3449	73·5265	25·35929	549·2	0·046174
„	0·3517	72·1181	25·36394	549·3	0·046175
Propylalkohol	0·2194	112·9541	24·78213	536·7	0·046175
Propylformiat	0·2845	87·2943	24·83523	537·85	0·046175
„	0·2825	87·2503	24·64821	533·8	0·046174
Sauerstoff	0·0529	135·5572	7·17098	155·3	0·046174
„	„	134·5971	7·12019	154·2	0·046175
„	0·0492	145·7516	7·17098	155·3	0·046175
„	„	144·7192	7·12019	154·2	0·046175
Schweflige Säure	0·1230	160·8241	19·78136	428·4	0·046174
„	0·1304	151·4653	19·75108	„	0·046104

	v_k	p_k'	$p_k' . v_k$	T_k	$\frac{p_k' . v_k}{T_k}$
Stickoxydul	0·0969	148·5796	14·39736	311·8	0·046174
Stickstoff	0·0757	77·4667	5·86423	127·0	0·046174
„	„	77·1616	5·84113	126·5	0·046174
„	0·0636	92·2048	5·86423	127·0	0·046174
„	„	91·8418	5·84114	126·5	0·046174
Wasser	0·0420	700·6506	29·42733	637·3	0·046175
Zinntetrachlorid	0·3518	77·6627	27·32174	591·7	0·046174

Die ganz überraschend genaue Übereinstimmung dieser Werte dürfte nicht allein als indirekte Bestätigung der obigen Betrachtungen angesehen, sondern auch zur Berechnung oder zur Kontrolle von a und der kritischen Daten herangezogen werden können.

Überdies ergibt sich aus:

$$^9/_{16} R = 0{\cdot}046175$$

$$R = 0{\cdot}08209$$

also mit dem bekannten Werte.

Wenn der ideale kritische Punkt eine reale Bedeutung hat, so muss er sich auch irgendwie im Verhalten der Gase bemerklich

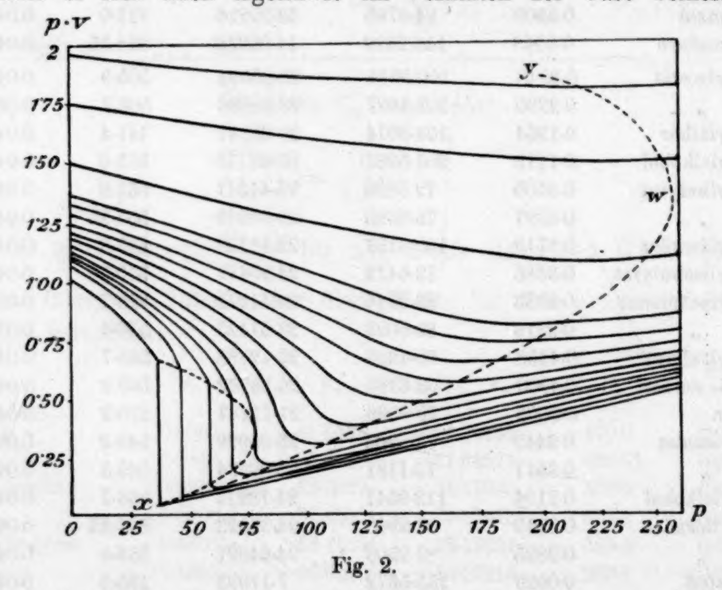


Fig. 2.

machen. Es lässt sich daher erwarten, dass er an Diagrammen kenntlich sein muss, welche unsere Beobachtungen über die Kompressibilität der Gase darstellen. Diese Kurven, welche $pv = f(p)$ darstellen, zeigen (wie beispielsweise die Amagatschen Kurven für Kohlensäure, Fig. 2)

Minima, die zusammengenommen eine parabelähnliche Kurve xwy geben, deren Scheitelpunkt bei w liegt.

Die einzelnen Punkte dieser Minimakurve liegen (nach graphischer Interpolation der Amagatschen Beobachtungen) wie folgt:

t	T	p	pv	v	$\frac{dv}{dt}$
$t = 0$	$T = 273$	$p =$ 35	$pv =$ 0·0750	$v =$ 0·002143	= 0·0000190
10	283	45	= 0·1050	= 0·002333	= 0·0000264
20	293	57	= 0·1480	= 0·002579	= 0·0000342
30	303	74·5	= 0·2190	= 0·002940	= 0·0000094
40	313	101·5	= 0·3080	= 0·003034	= 0·0000166
50	323	118	= 0·3940	= 0·003200	= 0·0000174
60	333	143	= 0·4825	= 0·003374	= 0·0000145
70	343	162	= 0·5700	= 0·003519	= 0·0000165
80	353	178	= 0·6480	= 0·003684	= 0·0000158
90	363	190	= 0·7300	= 0·003842	= 0·0000208
100	373	200	= 0·8100	= 0·004050	= 0·0000153
137	410	233	= 1·0800	= 0·004635	
198	471	240	= 1·4870	= 0·006196	

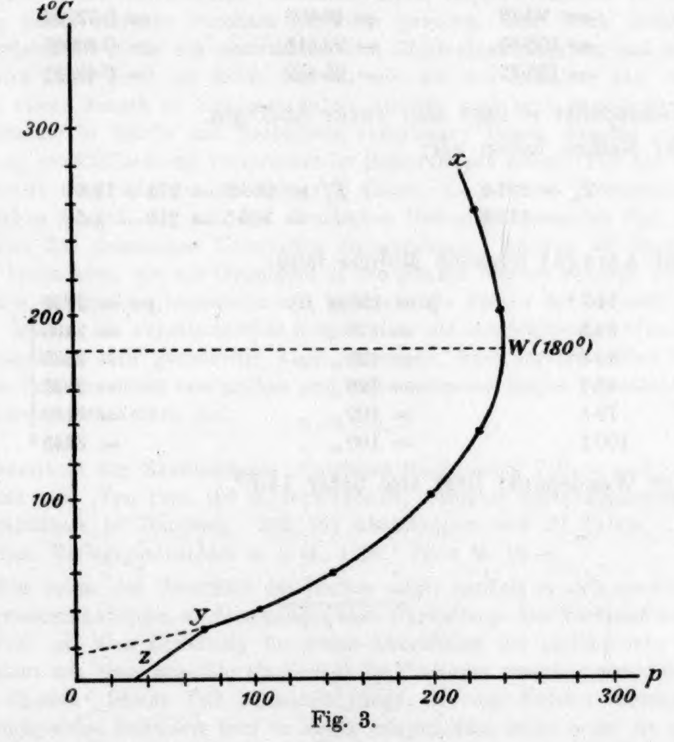


Fig. 3.

Zeichnen wir die jenen pv Minima entsprechenden Druckwerte in ein Druck—Temperatur—Koordinatennetz ein, so zeigt sich beim wirk-

lichen kritischen Punkt (y in Fig. 3) ein Knick, der offenbar auf das Auftreten der flüssigen Phase zurückzuführen ist. Im übrigen aber verläuft die Kurve kontinuierlich, und ihr Wendepunkt w liegt bei $180 = 453^0$ abs. Das ist aber unsere ideale kritische Temperatur, denn für CO_2 ist $T_k = 301^0$ abs., und daher $T_k' = 451{\cdot}5^0$.

Diese Übereinstimmung wird auch durch die Beobachtungen an andern Stoffen bestätigt. Wir haben z. B. für

Sauerstoff	$T_k = 153{\cdot}3$;	$T_k' = 230{\cdot}0$
Stickstoff	$= 126{\cdot}5$;	$= 189{\cdot}75$,

während für Luft der Wendepunkt nach Witkowski bei $194{\cdot}5^0$ abs. liegt.

Ein Wasserstoff ist $T_k' = 32{\cdot}2^0$; $T_k' = 48{\cdot}3^0$, während die Minima von pv nach Kamerlingh Onnes und Braak, wie folgt liegen:

T	p	pv
$T = 55{\cdot}59$	$p = 52{\cdot}898$	$pv = 0{\cdot}16336$
$= 60{\cdot}18$	$= 51{\cdot}632$	$= 0{\cdot}18767$
$= 68{\cdot}30$	$= 42{\cdot}438$	$= 0{\cdot}23009$
$= 77{\cdot}73$	$= 45{\cdot}484$	$= 0{\cdot}27337$
$= 90{\cdot}19$	$= 46{\cdot}603$	$= 0{\cdot}32722$
$= 108{\cdot}86$	$= 22{\cdot}818$	$= 0{\cdot}40065$
$= 133{\cdot}12$	$= 25{\cdot}432$	$= 0{\cdot}49452$

Der Wendepunkt w liegt also unter $55{\cdot}5^0$ abs.

Für Methan haben wir:

$$T_k = 191{\cdot}2 \qquad T_k' = 286{\cdot}8 = 273 + 13{\cdot}8$$
$$= 177{\cdot}5 \qquad = 266{\cdot}5 = 273 - 6{\cdot}5,$$

während Amagat folgende Minima fand:

	p	pv
$14{\cdot}7^0$	$p = 120$ m Hg	$pv = 2245$
$29{\cdot}5$	$= 120$ „ „	$= 2465$
$40{\cdot}6$	$= 120$ „ „	$= 2635$
$60{\cdot}1$	$= 120$ „ „	$= 2925$
$79{\cdot}8$	$= 100$ „ „	$= 3180$
$100{\cdot}1$	$= 100$ „ „	$= 3435$

Der Wendepunkt liegt also unter $14{\cdot}7^0$.

Bücherschau.

Die chemische Industrie, von Gustav Müller, unter Mitwirkung von F. Bennigson, VIII + 487 S., Leipzig, B. G. Teubner, 1909. Preis M. 11.20.

Das Wesentliche, was dieses Buch andern ähnlichen Titels gegenüber auszeichnet, ist die starke Herausarbeitung der wirtschaftlichen und kulturpolitischen Seite des Gegenstandes. Wenn man seinerzeit beobachtet hatte, wie bei dem allgemeinen Niederliegen aller andern Gebiete von Industrie und Handel, das sich in Deutschland vor einigen Jahren geltend machte, dennoch die chemische Industrie in fast unberührter Weise ihren blühenden Zustand beibehielt, so musste man sich die Frage stellen, woher diese eigentümliche Immunität des einen Zweiges gegen die Krankheit des ganzen Baumes rührte. Eine Antwort soll hier nicht versucht werden; das Beispiel dient nur, um anzudeuten, welche interessanten und besondern volkswirtschaftlichen Probleme gerade die industrielle Seite unserer Wissenschaft darbietet.

Soviel der Berichterstatter beurteilen kann, ist der Verfasser bei der Ausführung seiner Aufgabe durchaus glücklich gewesen. Das Werk enthält eine ausserordentliche Fülle von statistischen und allgemeinen Angaben, und sein Studium wird daher nicht nur denen wertvoll sein, die sich mittelbar oder unmittelbar um solche Fragen zu kümmern haben, sondern wird auch denen, die Experimentalchemie in Schule und Hochschule vorzutragen haben, äusserst schätzbare Anleitung zur Einflechtung entsprechender Bemerkungen geben. Für das Studium der Chemie aber möge es als Anregung dienen, die äusserst umfassenden wirtschaftlichen Fragen, die mit den chemischen Gewerben verbunden sind, auch in den Kreis des chemischen Unterrichts einzubeziehen. Können wir doch immer wieder beobachten, wie aus Chemikern in den grossen Werken vermöge besonderer Begabung erfolgreiche technische und kommerzielle Führer der Industrie hervorgehen. Das ist ein experimenteller Beweis, dass die entsprechenden Wissens- und Könnensgebiete sich gegenseitig nicht schädigen, eher fördern. Hier läge ein frisches Feld für einen energischen und weitschauenden jungen Privatdozenten zu fruchtbarster Beackerung frei. *W. O.*

Die Chemie in der Rechtspflege. Leitfaden für Juristen, Polizei- und Kriminalbeamte usw. Von Prof. Dr. M. Dennstedt, Direktor des Chemischen Staatslaboratoriums in Hamburg. Mit 151 Abbildungen und 27 Tafeln. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., 1907. Preis M. 18.—.

Wie schon der Untertitel des Buches zeigt, handelt es sich um eine nicht streng wissenschaftliche, sondern halbpopuläre Darstellung. Der Verfasser betrachtet sein Werk als eine Einleitung für grosse Lehrbücher der gerichtlichen Chemie. Er beginnt mit einer ungefähr ein Drittel des Umfanges ausmachenden Einführung in die Chemie. Dieser Teil behandelt Dinge, die den Juristen vermöge seiner Ausbildungsweise besonders fern zu liegen pflegen, und dürfte wohl, da natürlich auf diesen Umstand Rücksicht genommen werden musste, die meiste Schwierigkeit in der Abfassung gemacht haben. Trotzdem scheint er dem Zwecke durchaus

entsprechen zu können, abgesehen von einigen Stellen, die sich wohl zu ausführlich mit organischer Chemie beschäftigen und sogar Strukturformeln enthalten, dem Nichtchemiker also wohl etwas viel zumuten.

Im eigentlichen Hauptteil des Buches, der weniger Chemie als praktische Betrachtungen und Anweisungen für kriminalistische Vorarbeit vor Eingreifen des Chemikers enthält, werden die Einzelgebiete der forensischen Chemie behandelt. Hier hatte der Verfasser Gelegenheit, seine reiche praktische Erfahrung als Leiter des grossen Hamburger Laboratoriums zu verwerten, und demgemäss bieten diese Abschnitte für jeden Leser sehr viel Belehrendes. Besonders ausführlich werden die Nahrungsmittel besprochen; dabei sieht sich der Verfasser gelegentlich zu kräftiger Polemik veranlasst, die nicht über Tatsachen belehrt, sondern Forderungen stellt. Überhaupt ist die Behandlung des Stoffes nicht durchweg objektiv trocken, sondern, wohl nicht gerade zum Schaden des Buches, stellenweise mehr im lebhafteren Stil eines mündlichen Vortrages gehalten; in der Tat ist das Buch auch die erweiterte Wiedergabe von Vorträgen. Gelegentlich werden tatsächlich vorgekommene Fälle zur Illustration verwendet; so der durch Karl Löwigs leidenschaftliche Streitschrift zugunsten des infolge leichtfertiger Gutachten verurteilten Angeklagten seinerzeit berühmt gewordenen Fall Speichert. Dennstedt behandelt natürlich dieses Beispiel viel kürzer und ruhiger als der damals achtzigjährige Löwig.

Das Buch erscheint durchaus geeignet, dem vom Verfasser angegebenen Zwecke zu dienen, und verdient auch über den zunächst ins Auge gefassten Kreis hinaus bekannt zu werden. Von kleinen Mängeln seien folgende erwähnt: S. 128 „Kleesalz" und „Zuckersäure" sind verschiedene Dinge, „Zuckersäure" ist der Kleinhandelsname für Oxalsäure, und die Säure hat ihren Namen von der Darstellungsweise, nicht aber heisst das Kleesalz auch Zuckersäure wegen seines süssen Geschmackes. Auf S. 16 und 182 wird der Name Wassergas für zwei verschiedene Dinge gebraucht. — S. 200. Eine Luftblase im Fensterglas ist eine Konkavlinse, kann also nicht wohl als Brennglas dienen. Dies hätte im Zitat hinzugefügt werden sollen. — S. 230 steht Frauenhofer statt Fraunhofer; andere Druckfehler sind S. 336 500 g statt 500 mg und S. 271 und 337 Reagenz statt Reagens. *K. Drucker.*

Druckfehlerberichtigung.

In der Arbeit von P. Pawlow, Odessa: „Über die Bildung, das Gleichgewicht und die Veränderungen des Kristalles im isothermen Medium", Zeitschr. f. physik. Chemie **72** (1910):

Seite 401, Zeile 14 von unten muss es heissen:

$$\Psi_a - \Psi_a' - [m\Psi + \Sigma ks + \Sigma kl + \Sigma k] = \text{Minimum.}$$

Seite 405, Zeile 7 von unten muss es heissen:

$$m_2\Psi_0 - m_2\Psi - [\Sigma' kp - \Sigma kp] = \text{Maximum.}$$

Die Bedeutung der Adsorption bei der Fällung der Suspensionskolloide.

Von

H. Freundlich.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 4. 10.)

Das Ziel der nachfolgenden Untersuchung war zu prüfen, wieweit eine seiner Zeit von mir verfochtene[1]), noch von manchen Hypothesen beschwerte Erklärung der Fällung von Suspensionskolloiden durch Elektrolyte mit der Erfahrung im Einklang stände.

Beschreibung der Fällung von Suspensionskolloiden.

Ehe auf die Erklärung selbst eingegangen wird, mögen zuerst die wichtigsten Eigentümlichkeiten, die diese Flockung in wässeriger Lösung kennzeichnen, hervorgehoben werden. Versetzt man ein Sol mit einer Elektrolytlösung, so trübt es sich, und nach einiger Zeit setzen sich die suspendierten Teilchen als Flocken ab. Unter dem Ultramikroskop kann man beobachten[2]), wie die Teilchen, die in lebhafter Molekularbewegung durcheinander schwirren, nach dem Zusatz des Elektrolyten sich aneinanderlagern[3]) (nicht verschmelzen!), grössere Flocken bilden, die, der Schwere folgend, sich senken. Man kann die fällende Wirkung eines Elektrolyten zweckmässig in der Weise messen, dass man unter möglichst vergleichbaren Bedingungen ein gegebenes Volumen eines Sols mit einem gegebenen Volumen der Elektrolytlösung vermengt und nach einer bestimmten Zeit nachsieht, ob sich die Flocken vollständig von der klaren Lösung getrennt haben, oder ob noch etwas kolloid gelöst ist. In dieser Weise lassen sich zwei Elektrolytkonzentrationen finden, von denen die grössere völlig klärt, während die kleinere dazu nicht ausreicht; die zwischen beiden liegende Konzentration wird im folgenden als Fällungswert bezeichnet. Die nachstehenden Tabellen enthalten eine Anzahl derartiger

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **1**, 321 (1907).

[2]) Siehe z. B. Mayer, Schaeffer u. Terroine, Compt. rend. **145**, 918 (1907).

[3]) Siehe Perrin, Ann. Chim. Phys. [8] **18**, 89—90 (1909).

Fällungswerte für verschiedene Sole, die meist eigenen, frühern Arbeiten[1]) entnommen sind; nur Tabelle 4 enthält einige nach einer andern Versuchsmethode gewonnene Ergebnisse von Linder und Picton[2]). Da sich Sole verschiedenen Gehaltes und verschiedener Herstellungsart etwas bezüglich des Fällungswertes unterscheiden, so wurde mit einem bestimmten Elektrolyten (meist $BaCl_2$) geeicht und die Werte dann auf ein beliebig gewähltes Sol gegebenen Gehaltes umgerechnet.

Tabelle 1.

As_2S_3-Sol (negativ) mit 1·857 g i. L.[3]).

Elektrolyt	Fällungswert γ (Millimol i. L.)	Elektrolyt	Fällungswert γ (Millimol i. L.)
$\frac{K_3\text{-Zitrat}}{3}$	> 240	$MgCl_2$	0·717
		$MgSO_4$	0·810
K-Acetat	110	$CaCl_2$	0·649
$LiCl$	58·4	$SrCl_2$	0·635
$NaCl$	51·0	$BaCl_2$	0·691
KNO_3	50·0	$Ba(NO_3)_2$	0·687
KCl	49·5	$ZnCl_2$	0·685
$\frac{K_2SO_4}{2}$	65·6	$UO_2(NO_3)_2$	0·642
NH_4Cl	42·3	$AlCl_3$	0·093
HCl	30·8	$Al(NO_3)_3$	0·095
$\frac{H_2SO_4}{2}$	30·1	$\frac{Ce_2(SO_4)_3}{2}$	0·092
Guanidinnitrat	16·4		
Strychninnitrat	8·0		
Anilinchlorid	2·52		
p-Chloranilinchlorid	1·08		
Morphinchlorid	0·425		
Neufuchsin	0·114		

Tabelle 2.

Pt-Sol (negativ) mit 0·1363 g Pt i. L.

Elektrolyt	Fällungswert γ (Millimol i. L.)	Elektrolyt	Fällungswert γ (Millimol i. L.)
$NaOH$	130	$BaCl_2$	0·058
$NaCl$	2·5	$UO_2(NO_3)_2$	0·065
KCl	2·2	$Pb(NO_3)_2$	0·011
$AgNO_3$	0·22	$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0·013

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129 (1903); Zeitschr. f. Chemie u. Indust. d. Kolloid. **1**, 321 (1907).

[2]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1906 (1905).

[3]) Diese Angabe bezieht sich auf den Gehalt nach dem Verdünnen durch die Elektrolytlösung; das ursprüngliche Sol enthielt 2·04 g As_2S_3 i. L.

Tabelle 3.

$Fe(OH)_3$-Sol (positiv) mit 1·744 g $Fe(OH)_3$ i. L.

KCl	9·03	K_2SO_4	0·204
KNO_3	11·9	Tl_2SO_4	0·219
$NaCl$	9·25	$MgSO_4$	0·217
$\frac{BaCl_2}{2}$	9·64	$K_2Cr_2O_7$	0·194
KBr	12·5	$\frac{H_2SO_4}{2}$	ca. 0·5
KJ	16·2		
HCl	> 400		
$\frac{Ba(OH)_2}{2}$	0·42		

Tabelle 4.

$Fe(OH)_3$-Sol (positiv).

$NaCl$	300	Na-Benzoat	32
Na-Formiat	56	Na-Salicylat	20
Na-Acetat	33	Na_2SO_4	0·8

Zunächst ersieht man, dass der elektrische Ladungssinn der suspendierten Teilchen — der bekanntlich durch den kataphoretischen Wanderungssinn gegeben wird — massgebend ist: bei den negativen Solen treten die Kationen besonders hervor, ihre Eigenschaften (Wertigkeit, chemische Natur) bestimmen den Fällungswert; bei den positiven Solen kommt es umgekehrt vor allem auf die Wertigkeit und chemische Zusammensetzung der Anionen an.

Macht es dies polare Verhalten schon wahrscheinlich, dass elektrische Faktoren eine Rolle spielen, so wird dies so gut wie sicher durch die Tatsache, dass ein Sol ein Minimum der Beständigkeit zeigt, wenn es den kataphoretischen Wanderungssinn Null hat, wenn seine Teilchen also neutralisiert sind. Die nachfolgende Versuchsreihe, einer Untersuchung Burtons[1]) entnommen, beleuchtet dies Verhalten; es wurde zu einem negativen Silbersol als stark fällendes Salz Aluminium-

Tabelle 5.

Konzentration des Aluminiumsulfats Millimol $\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$ i. L.	Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit $u\left(\frac{cm}{sec}\right)$ bei 18°	Beständigkeit
$\frac{1}{\infty}$	$-22{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	Beliebig lange haltbar.
0·0052	$-7{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	In wenigen Stunden ausgeflockt
0·0140	$+5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	In wenigen Stunden ausgeflockt
0·0284	$+13{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	Nach vier Tagen nicht völlig ausgeflockt.

[1]) Phil. Mag. [6] 12, 472 (1906).

sulfat in wachsender Konzentration zugesetzt und die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der kolloiden Teilchen bestimmt. Diese nahm zunächst ab, wurde Null und ging dann zu positiven Werten über, d. h. es trat ein Ladungswechsel ein. Ein Minimum der Beständigkeit ist vorhanden in dem Konzentrationsbereich, in dem die Wanderungsgeschwindigkeit, die der Ladung der Teilchen ceteris paribus proportional ist, klein ist.

In einer neuern Untersuchung[1]) hat Burton das Gleiche für ein positives „Kupfer"sol (richtiger wohl Kupferoxydsol) bei Zusatz verschiedener, sich besonders hinsichtlich der Wertigkeit der Anionen unterscheidender Salze nachgewiesen.

Der Einfluss der verschiedenen Ionen bezüglich der Fällung ist ausserordentlich mannigfaltig. Bei einem negativen Sol kommt es zunächst auf die Wertigkeit der Kationen an, und zwar wirken gleichwertige in äquivalenten Konzentrationen gleich stark. Dies gilt aber nur mit Einschränkungen: einmal gibt es Kationen, die viel kleinere Fällungswerte haben, als ihrer Wertigkeit entspricht, so das $H^{\cdot}$-Ion, die Schwermetallkationen und die Kationen der organischen Basen. Ferner sind auch die Anionen insofern von Bedeutung, als man bei Gegenwart des OH'-Ions und der Anionen organischer Säuren viel grösserer Konzentrationen zur Fällung bedarf, als es bei den anorganischen Anionen der Fall ist. Symmetrisch liegt es bei den positiven Solen: hier kommt es auf die Wertigkeit der Anionen an, das OH'-Ion und die Anionen organischer Säuren wirken stärker flockend, das $H^{\cdot}$-Ion (und wahrscheinlich die Schwermetallkationen und die Kationen organischer Basen) gibt einen höhern Fällungswert.

Nun sind aber bei der Flockung noch zwei weitere Umstände zu berücksichtigen. Man findet einmal in den ausgefällten Flocken stets etwas von dem einen fällenden Ion, und zwar in den Flocken eines negativen Sols etwas vom Kation, in denen eines positiven etwas vom Anion. An Stelle dieses aufgenommenen Ions ist ein anderes entsprechendes Ion in Lösung gegangen, bei einem As_2S_3-Sol $H^{\cdot}$-Ion, bei einem $Fe(OH)_3$-Sol meist Cl'-Ion usw. Die bei dieser „Spaltung" aufgenommenen Mengen sind einander äquivalent und — soweit die bisherigen Messungen reichen — sehr wenig abhängig von der Herstellungsart des betreffenden Sols. Als Beleg diene die nachstehende Tabelle, die sich auf das As_2S_3-Sol bezieht.

Vergleicht man die Ergebnisse der Tabelle 6 mit den ungeheuren Verschiedenheiten, die die Fällungswerte in Tabelle 1 aufweisen, so ist dies Verhalten etwas paradox und unerwartet.

[1]) Phil. Mag. [6] **17**, 583 (1909).

Tabelle 6.

Kation	Pro g As_2S_3 aufgenommene Menge in Milliäquivalent	Autor
$K^{\cdot}$	0·082	*Whitney* und *Ober*[1])
$C_6H_5NH_3^{\cdot}$	0·074	*Freundlich*[2])
Neufuchsinkation	0·076	"
$Ca^{\cdot\cdot}$	0·100	*Whitney* und *Ober*[1])
$Sr^{\cdot\cdot}$	0·082	" " "
$Ba^{\cdot\cdot}$	0·110	" " "
$Ba^{\cdot\cdot}$	0·086	*Linder* und *Picton*[3])

Ferner ist bemerkenswert, dass es sich bei der Flockung um einen dynamischen Vorgang handelt, nicht um Gleichgewichtszustände, die glatt erreicht werden. Es äussert sich dies z. B. darin, dass, wenn man den fällenden Elektrolyten rasch in ausreichender Menge zusetzt, die Flockung vollständig ist, nicht aber, wenn man die gleiche Menge langsam tropfenweise zufügt[4]). Von andern Faktoren, die gleichfalls hierher gehören, nenne ich nur die Tatsache, dass bei der Fällung durch mehr als einen Elektrolyten es auf die Reihenfolge des Zusatzes ankommt.

Erklärung der Erscheinung auf Grund der Adsorption.

Die früher[5]) entwickelte Erklärung des Flockungsvorganges ging nun von den nachfolgenden Voraussetzungen aus: Offenbar hängt die Neutralisierung der Teilchen in irgend einer Weise damit zusammen, dass sie sich zu grössern Flocken vereinigen; wieso dies der Fall ist, mag vorerst dahingestellt bleiben, an einer spätern Stelle wird noch etwas näher darauf eingegangen werden. Es ist nun zu erwarten, dass, um die Teilchen völlig oder zu einem gleichen Betrag zu neutralisieren, äquivalente Mengen des entgegengesetzt geladenen Ions erforderlich sind. Damit steht im Einklang, dass, wie oben erwähnt, die ausgefällten Flocken von As_2S_3 äquivalente Mengen Kation niederreissen.

Der Einfachheit halber sollen sich alle folgenden Überlegungen nur auf negative Sole beziehen. Die Ladung der suspendierten Teilchen ist nun aller Wahrscheinlichkeit nach immer durch einen kleinen Gehalt eines Elektrolyten bedingt, der, sei es von der Bereitung des Sols her

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 630 (1902).

[2]) Loc. cit. S. 385.

[3]) Journ. Chem. Soc. **67**, 663 (1895).

[4]) Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129 (1903).

[5]) Loc. cit. S. 385.

an den Teilchen adsorbiert geblieben ist, sei es durch die Wechselwirkung mit dem Wasser entsteht. Wird von den Ionen dieses Elektrolyten das Anion stärker adsorbiert als das Kation, oder ist seine Löslichkeit oder seine Beweglichkeit geringer, so haftet an den Teilchen selbst eine Schicht von Anionen, während sich die Kationen mehr der Aussenflüssigkeit zu befinden, d. h. die Teilchen sind negativ geladen. Um den mancherlei Schwierigkeiten zu begegnen, die die Auffassung einer elektrischen Doppelschicht im strengen Sinne bedingt, wird man sie mit Billiter[1]) als „dissociiert" betrachten, oder mit andern Worten: das mit den Anionen verbundene Teilchen soll sich einfach wie ein grosses Ion verhalten.

Gibt man nun einen Elektrolyten zum Sol, so wird man mit seiner Adsorption durch die suspendierten Teilchen zu rechnen haben. Ja, es ist zu bedenken, dass die Ionen eines Elektrolyten sich durchaus wie unabhängige Stoffe betragen, dass man also eine spezifische Adsorption von Anion und Kation wird berücksichtigen müssen. Es werden dann die Gesetzmässigkeiten gelten, die sich nach den Untersuchungen von Masius[2]) und von Michaelis und Rona[3]) für die Adsorption aus Gemischen mehrerer Stoffe ergeben haben. Folgende kommen da besonders in Betracht:

Die Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha . c^{\frac{1}{n}}$ (x die adsorbierte Menge, m die Menge Adsorbens, c die Gleichgewichtskonzentration, α und n Konstante) gilt für jeden adsorbierten Stoff;

es werden immer alle anwesenden Stoffe adsorbiert, aber der — wenn rein in der Lösung vorhanden — stärker adsorbierbare Stoff wird auch im Gemisch viel stärker adsorbiert und verdrängt den schwächer adsorbierbaren sehr ausgesprochen von der Grenzfläche.

Natürlich kann die verschieden starke Adsorption von Anion und Kation keine Spaltung des Elektrolyten bedingen, wie sie oben beschrieben wurde. Sie ruft nur eine Potentialdifferenz an der Grenzfläche hervor, wie sie auch bei der verschiedenen Beweglichkeit von Anion und Kation als Diffusionspotentialdifferenz zustande kommt. Wohl ist aber eine solche Spaltung möglich, wenn das Adsorbens schon von vornherein einen Elektrolyten adsorbiert enthält. Dann kann etwa das Kation des zugesetzten Elektrolyten das ursprünglich an der Grenzfläche

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 307 (1903).
[2]) Über die Adsorption in Gemischen, Dissertation Leipzig 1908.
[3]) Biochem. Zeitschr. **15**, 196 (1908).

vorhandene Kation verdrängen, das mit dem zugesetzten Anion in der Lösung verbleibt.

Um ein derartiges Verdrängen eines Ions von einem andern durch Adsorption handelt es sich nun wohl sicher bei der oben besprochenen Spaltung des Elektrolyten bei der Flockung eines Sols. Einmal entsprechen die von den As_2S_3-Flocken aufgenommenen Mengen, wie man später sehen wird, durchaus denen, die von Arsentrisulfid adsorbiert werden. Ferner entspricht das Verhalten von basischen Farbstoffen bei der Fällung von einem Arsentrisulfidsol ganz dem bei der Adsorption durch Kohle[1]); wie bei der Fällung von dem Sol durch einen basischen Farbstoff Spaltung eintritt, so tritt sie auch bei der Adsorption durch Kohle ein; im erstern Fall geht $H^{\cdot}$-Ion für das Farbstoffkation in Lösung, im letztern aller Wahrscheinlichkeit nach das Kation einer organischen Base; der Farbstoff lässt sich von den gefärbten As_2S_3-Flocken durch organische Lösungsmittel (Alkohol usw.) ausziehen ganz wie bei der Kohle usw.

Es ist also überaus wahrscheinlich, dass es auch bei der Neutralisation der Kolloidteilchen darauf ankommt, dass eine bestimmte, äquivalente Menge Kation an der Grenzfläche adsorbiert wird.

Wie erklären sich jetzt auf Grund dieser Annahme die überaus verschiedenen Fällungswerte? Vom Standpunkt der Adsorptionstheorie aus stellt der Fällungswert γ keine sehr glücklich gewählte Grösse dar. Bei der Adsorption rechnet man ja mit der Gleichgewichtskonzentration c, γ ist aber eine Gesamtkonzentration; man hätte also jedenfalls eine charakteristischere Grösse, wenn man von dieser Gesamtkonzentration γ die von den Flocken niedergerissene Menge Kation $\frac{x}{m}$ abzöge. Es ist allerdings nicht sicher, ob die Konzentration $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ wirklich mit der adsorbierten Menge $\frac{x}{m}$ im Gleichgewicht steht; denn durch die Adsorption und die damit bedingte Neutralisierung treten ja die Teilchen zu grössern Flocken zusammen, verändern ihre Grenzfläche usw., und es ist durchaus möglich, dass die Ausbildung des Adsorptionsgleichgewichtes dadurch gestört wird. Da sich dieses aber im allgemeinen rasch einstellt, so ist es immerhin überaus wahrscheinlich, dass der Wert $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ sehr nahe einer Gleichgewichtskonzentration entspricht. In den meisten Fällen kann man einfach das γ statt des $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ zum

[1]) Freundlich und Neumann, Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 538 (1909).

Vergleich benutzen, da das $\frac{x}{m}$ als klein neben dem γ vernachlässigt werden kann.

Die γ- bzw. $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$-Werte für verschiedene Elektrolyte sind nun nichts anderes als die Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung, denen äquivalente Mengen Kation an der Grenzfläche den Kolloidteilchen entsprechen (siehe S. 389). Man unterscheidet nun zweckmässig drei Fälle:

1. das Kation des zugesetzten Elektrolyten wird stärker adsorbiert als das Anion;
2. das Anion wird stärker adsorbiert als das Kation;
3. Kation und Anion werden praktisch gleich stark adsorbiert.

Der erste Fall ist einfach, da nach den oben aufgeführten, für die Adsorption aus Gemischen mehrerer Stoffe geltenden Gesetzmässigkeiten das Anion die Adsorption des Kations nur wenig stören wird. Vergleicht man jetzt die Adsorption zweier gleichwertiger, verschieden stark adsorbierbarer Kationen, so wird offenbar bei dem stärker adsorbierbaren eine viel geringere Konzentration in der Lösung nötig sein, damit eine bestimmte äquivalente Menge Kation an die Grenzfläche gelangt, als bei dem schwächer adsorbierbaren; das heisst: das $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ bzw. γ ist bei dem stärker adsorbierbaren viel kleiner als bei dem andern. Sehr anschaulich wird dies durch eine graphische Darstellung (siehe Fig. 1), in der die Adsorptionskurven für zwei Kationen wiedergegeben sind, und zwar entsprechen die Abszissen, die sonst den Gleichgewichtskonzentrationen c zugehören, Werten $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$, während die Ordinaten den von den Flocken adsorbierten Mengen $\frac{x}{m}$ entsprechen. Man sieht, wie stark sich die $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$-Werte unterscheiden, wenn

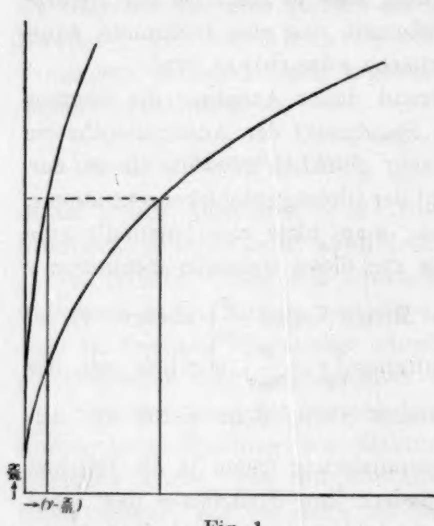


Fig. 1.

man gleiche Ordinaten einander zuordnet. Es ist also zu erwarten, dass die Fällungswerte den Adsorbierbarkeiten der Kationen antibat sind.

Viel verwickelter liegt der zweite Fall. Voraussichtlich wird durch die stärkere Adsorption des Anions eine weitere Aufladung der Teilchen erfolgen und dadurch die Beständigkeit des Sols erhöht. Damit steht im Einklang, dass in Tabelle 1 die Salze mit stark adsorbierbaren Anionen sehr grosse Fällungswerte haben (ebenso das $NaOH$ in Tabelle 2), und dass die Reihenfolge ihrer Adsorbierbarkeit entspricht. Allerdings ist zu bemerken, dass die Fällungswerte bei Salzen mit stark adsorbierbarem Anion nur wenig gut definiert sind; man beobachtet oft, dass ein grosser Teil des As_2S_3 geflockt wird, während ein kleiner Rest hartnäckig suspendiert bleibt u. a. m. Man wird nun tatsächlich erst, wenn man ein klareres Bild von dem Zusammenhang zwischen Neutralisierung und Fällung hat, einsehen können, bei welcher Konzentration die flockende Wirkung des gleichzeitig adsorbierten Kations zur Geltung kommen muss. An einer spätern Stelle wird noch etwas mehr hierüber zu sagen sein; vorläufig mag dieser Fall ausscheiden.

Fall 3 dürfte bei den Salzen mit anorganischem Anion und Kation vertreten sein, bei denen von vornherein kaum zu sagen ist, welches stärker adsorbiert wird. Man wird ihn mit einigem Grund auf Fall 1 zurückführen können. Denn da im Fall 2 selbst die stark adsorbierbaren organischen Anionen nur wenig stören, so dürfte dies in noch erhöhtem Masse für die schwach adsorbierbaren, anorganischen Anionen gelten, und man wird wieder ohne weiteres die Adsorption der Kationen vergleichen dürfen.

Der auffallendste Zug bei der Fällung durch anorganische Salze ist der starke Einfluss der Wertigkeit des Kations. Ohne eine neue Annahme über die Adsorbierbarkeit verschiedenwertiger Kationen gelangt man zu keiner Erklärung. Eine Hypothese, die mit Erfolg hier einspringt, ist die folgende: wenn man annimmt, dass die verschiedenwertigen Kationen in äquimolaren Konzentrationen praktisch gleich stark ad-

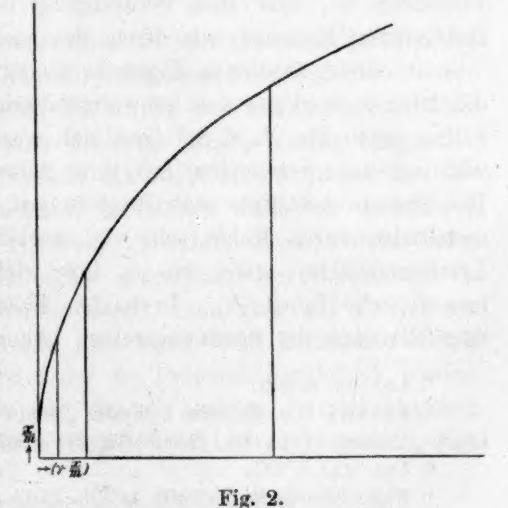


Fig. 2.

sorbiert werden, so müssen die Fällungswerte, die äquivalenten, adsorbierten Mengen entsprechen, in ähnlicher Weise weit auseinander liegen, wie man es beobachtet. In Fig. 2 soll sich also die Kurve sowohl auf ein-, zwei- wie dreiwertige Kationen, in äquimolaren Konzentrationen gerechnet, beziehen; man sieht, wie verschieden die $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$-Werte sind, wenn sich die adsorbierten Mengen wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3$ verhalten. Diese Voraussetzung bedingt natürlich auch, dass gleichwertige Kationen in äquimolaren Mengen gleich stark fällen.

Bisher wurden nur negative Sole betrachtet. Bei positiven liegt alles symmetrisch; man muss dann die Adsorption der Anionen miteinander vergleichen.

Prüfung der Theorie.

Was nun die frühere Prüfung der eben entwickelten Theorie betrifft, so verglich ich[1]) zunächst die Fällung eines As_2S_3-Sols durch Salze der stark adsorbierbaren, organischen Basen mit der Adsorption dieser Salze durch Blutkohle auf der Regel fussend, dass die Natur des Adsorbens auf die Reihenfolge, in der adsorbiert wird, oft nur wenig ausmacht[2]). Es ergab sich ein Parallelismus, aber kein sehr vollkommener. Dies kann nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass bei dem Arsentrisulfid Spaltung eintritt (also im wesentlichen Adsorption des Kations), bei der Kohle aber die Salze ungespalten adsorbiert werden, da der an der Kohle von vornherein vorhandene Elektrolyt ein so stark adsorbierbares Kation hat und in so kleiner Menge vorhanden ist, dass eine Verdrängung nur bei so äusserst stark adsorbierbaren Kationen, wie denen der basischen Farbstoffe, statthat[3]).

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangte Morawitz[4]). Er verglich die fällende Wirkung von Schwermetallsalzen auf ein Goldsol (ihr Verhalten gegen ein As_2S_3-Sol lässt sich wegen der chemischen Wechselwirkung nicht verwenden) mit ihrer Adsorbierbarkeit durch Blutkohle. Die Theorie bestätigte sich insofern gut, als tatsächlich die Schwermetallsalze durch Kohle sehr viel stärker adsorbiert werden, als die Leichtmetallsalze, ganz wie es ihre kleinen Fällungswerte erwarten lassen (siehe Tabelle 2). In beiden Fällen ordneten sich die Metalle ungefähr nach der Spannungsreihe. Aber der Parallelismus war doch

---

[1]) Loc. cit. S. 385.

[2]) Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 442 (1907); Freundlich und Losev, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 294 (1907).

[3]) Loc. cit., S. 391.

[4]) Kolloidchemische Beihefte **1**, 301 (1910).

nur unvollkommen, und es musste auch derselbe Einwand erhoben werden, wie im oben angeführten Fall.

Zahlenmässig prüfen liess sich dagegen die Abhängigkeit der Fällungswerte von der Wertigkeit des Kations. Es ist eine bekannte Eigenschaft der Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$, dass sie logarithmiert die Gleichung einer Geraden gibt. Wie man aus Fig. 2 ersieht, muss man also, wenn man als Ordinaten Logarithmen von Zahlen, die sich wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3$ verhalten, einsetzt und ihnen die Logarithmen der $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$-Werte (die ja den c-Werten entsprechen) eines ein-, zwei- und dreiwertigen Kations als Abszissen zuordnet, ein gerade Linie erhalten. Dies traf nun völlig zu, und die Übereinstimmung zwischen den auf Grund der Adsorptionsisotherme berechneten $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$-Werten und den beobachteten war gut[1]).

Es kam also darauf an, die Adsorption mit einem Adsorbens zu untersuchen, dessen Teilchen, zu einem Sol suspendiert, auch bei den Fällungsversuchen ausgeflockt wurden. Am ehesten eignete sich hierzu noch Arsentrisulfid. Die Fällungswerte des Sols sind zuverlässig messbar, und wenn es auch als Adsorbens manche unangenehme Eigenschaft besitzt, so lässt es sich in ausreichend grosser Menge homogen herstellen, während dies z. B. bei den Metallen auf Schwierigkeiten stösst; Kohle lässt sich umgekehrt nur mit Hilfe von Schutzkolloiden gut zu einem Sol aufschwemmen, an dem die Fällungswerte nicht so leicht zu bestimmen sind.

Damit das zu den Adsorptionsversuchen benutzte Arsentrisulfid in seinen Eigenschaften möglichst mit dem im Sol enthaltenen übereinstimmte, wurde es auf folgendem Wege bereitet: Es wurde erst ein Arsentrisulfidsol durch Einleiten von H_2S in eine wässerige As_2O_3-Lösung hergestellt; dieses mit HCl geflockt, die Flocken rasch auf einem Nutschfilter abgesaugt, bei 50 bis 60° getrocknet, im Mörser verrieben und durch Müllergaze (Nr. 13, 51 Fäden auf 1 cm) gebeutelt. Zum Beuteln diente ein Pappkasten, in den die Müllergaze eingespannt werden konnte. Da 50 bis 100 g des As_2S_3 notwendig waren, man aber auf einmal nur 8 bis 12 g bereiten konnte, wollte man nicht allzu konzentrierte Sole verwenden, so musste die Herstellung des Präparates mehrfach wiederholt werden. Beim Verreiben und Beuteln wurden die verschiedenen Präparate vereinigt, und es wurde nach Möglichkeit dafür gesorgt, dass

---

[1]) Freundlich, Zeitschr. f. Chemie u. Industr. d. Kolloid. 1, 330 (1907).

das Endprodukt völlig homogen war. Als Verunreinigungen kommen H_2S, As_2O_3 und HCl in Frage.

Arsentrisulfid hat als Adsorbens mancherlei Mängel. Es adsorbiert nicht sehr stark; während bei Kohle die adsorbierten Mengen in der Grössenordnung von 0·5 bis 5 Millimol pro Gramm Kohle liegen, betrug die grösste beobachtete Adsorption beim As_2S_3, etwa 0·1 Millimol pro Gramm As_2S_3. Die Blutkohle ist so weitgehend befreit von löslichen Stoffen, dass beim Schütteln mit Leitfähigkeitswasser nur eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit statthat; das As_2S_3 dagegen verändert das Wasser, das mit ihm in Berührung gestanden hat, in ausgesprochenem Masse: es entfärbt einige Tropfen einer verdünnten Jodlösung und reagiert schwach sauer, enthält also arsenige Säure und Schwefelwasserstoff. Ob dies davon herrührt, dass diese Stoffe von vornherein als Verunreinigung vorhanden sind oder sich durch eine hydrolytische Reaktion des feinverteilten As_2S_3 mit dem Wasser bilden, wurde nicht entschieden.

Dafür entsprechen die Verhältnisse bei der Adsorption durch dieses Arsentrisulfidpulver ganz denen bei der Fällung des Arsentrisulfidsols. Es handelt sich wesentlich um eine Verdrängung eines von vornherein am Arsentrisulfid vorhandenen Kations durch das hinzugesetzte. Da der Herstellungsweise nach $H^{\cdot}$-Ion als einziges Kation in Frage kommt, so beobachtet man, dass nach der Adsorption aus einer neutralen Lösung, z. B. von Ceronitrat, die Flüssigkeit sauer reagiert, und zwar merklich viel saurer, als nach dem blossen Schütteln des As_2S_3-Pulvers mit Wasser. Es wurde dies auch halbquantitativ durch Titratrion des $H^{\cdot}$-Ions festgestellt; genauere Versuche unterblieben, da der Umschlag wegen der Gegenwart der schwachen Säuren sehr ungenau ist, und es sich um eine an sich schon sehr wenig zuverlässige Differenzbestimmung handelt. Die völlige Übereinstimmung zwischen dem Verhalten des Pulvers und dem im Sol enthaltenen As_2S_3 äusserte sich z. B. auch darin, dass das durch die Adsorption von Neufuchsin gefärbte Pulver in seinem Aussehen und Verhalten völlig dem mit Neufuchsin ausgefällten Flocken des As_2S_3-Sols glich. Übrigens sei noch auf die Versuche von Whitney und Ober[1]) verwiesen, aus denen hervorgeht, wie ausgefällte Flocken von Arsentrisulfid (und das As_2S_3-Pulver ist ja schliesslich nichts anderes) beim Zusammenbringen mit andern Salzen das mitgerissene Kation gegen das neue austauschen.

Zwei Punkte sollten nun vor allem untersucht werden: einmal, ob organische Kationen in der Reihenfolge adsorbiert werden, die ihre

[1]) Loc. cit., S. 389.

Fällungswerte erwarten lassen; dann, ob verschiedenwertige Kationen der Leichtmetalle in äquimolaren Konzentrationen gleich stark adsorbiert werden, wie zur Erklärung des eigentümlichen Wertigkeitseinflusses angenommen wurde.

Um den ersten Punkt zu prüfen, wurde die Adsorption von Anilinchlorid, *p*-Chloranilinchlorid, Morphinchlorid, Strychninnitrat und Neufuchsin untersucht, und zwar wurde natürlich die Konzentration des Kations vor und nach der Adsorption bestimmt. Die Versuche wurden in der bekannten Weise ausgeführt: gewogene Mengen des As_2S_3, gewöhnlich 1 bis 2 g, wurden mit meist 50 ccm der Lösung bei Zimmertemperatur 1 bis 2 Minuten lang energisch geschüttelt und dann zum Absetzen einige Stunden sich selbst überlassen. Um den letzten Rest suspendierten As_2S_3 zu entfernen, wurde die zur Analyse nötige Flüssigkeit bis zur völligen Klarheit zentrifugiert und dann die Analyse ausgeführt. Hier wie bei vielen andern Adsorptionsversuchen beobachtete ich, dass auf die erste rasche Konzentrationsabnahme eine weitere langsame folgt, die wohl darauf zurückzuführen ist, dass der erst an der Grenzfläche aufgehäufte adsorbierte Stoff nachher in das Innere des Adsorbens hineindiffundiert[1]). Glücklicherweise bleibt es im vorliegenden Falle nicht zweifelhaft, ob diese nachträgliche Änderung zu berücksichtigen ist oder nicht; da bei den Flockungsversuchen der Elektrolyt nur kurze Zeit (2 Stunden) mit dem As_2S_3 in Berührung steht, so kommt es auch hier nur auf die erste rasche Konzentrationsabnahme an.

Anilinchlorid und *p*-Chloranilinchlorid wurden in bekannter Weise jodometrisch bestimmt. Ihre Lösungen wurden stark angesäuert und mit einer Bromid-Bromatlösung bekannten Gehaltes versetzt. Das Anilin und *p*-Chloranilin reagiert mit dem ausgeschiedenen Brom nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + 6\,Br = C_6H_2Br_3NH_2 + 3\,HBr$$
$$C_6H_4ClNH_2 + 4\,Br = C_6H_2ClBr_2NH_2 + 2\,HBr.$$

Nach einer Viertelstunde wurde eine KJ-Lösung zugegeben und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

So genau sich diese Analysen auch ausführen liessen, eine bedenkliche Fehlerquelle war vorhanden. Es wurde schon oben erwähnt, dass das mit dem As_2S_3 geschüttelte Wasser einige Tropfen einer verdünnten Jodlösung entfärbt; es war demnach zu vermuten, dass es Brom auch

---

[1]) Siehe Mc Bain, Phil. Mag. **18**, 916 (1909), Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 471 (1909); ferner Davis, Journ. Chem. Soc. **91**, 1666 (1907).

in saurer Lösung verbrauchen würde. Dies war der Fall, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte. Man musste also eine Korrektur anbringen für das nicht durch die obigen Reaktionen verbrauchte Brom; war diese auch klein (meist 0·4 ccm einer 0·04695-norm. Thiosulfatlösung), so machte sie doch nicht wenig aus, da es bei der geringen Adsorption auf ziemlich kleine Differenzen ankommt. Die nachfolgenden Versuche sind daher absolut nicht sehr genau, dürften aber insofern zuverlässig sein, als sie die Grössenordnung der Adsorption und die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme unzweideutig ergeben. In den Zahlen ist stets c in Mol i. L., $\frac{x}{m}$ in Millimol pro Gramm Adsorbens angegeben.

Tabelle 7.

Anilinchlorid.

$\alpha = 0{\cdot}079 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}208.$

c	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
0·0012	0·021	0·020
0·0049	0·024	0·026
0·0096	0·030	0·030

Tabelle 8.

p-Chloranilinchlorid.

$\alpha = 0{\cdot}080 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}194.$

c	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
0·0016	0·023	0·023
0·0039	0·025	0·027
0·014	0·037	0·035

Es sei bemerkt, dass ohne Korrektur die $\frac{x}{m}$-Werte zwischen 0·01 und 0·02 liegen.

Nicht ernstlich gefährdet durch die besagte Ungenauigkeit werden einige Gleichgewichtsversuche; es wurde einmal 2·322 g As_2S_3 mit 50 ccm einer 0·01083 molaren Anilinchloridlösung geschüttelt und dann nach einer halben Stunde 50 ccm H_2O zugesetzt und von neuem geschüttelt; im andern Falle wurde die gleiche Menge gleich mit 50 ccm H_2O und 50 ccm derselben Anilinchloridlösung versetzt. Nach der Adsorption ergab sich eine Konzentration von 0·00485, bzw. 0·00491 in befriedigender Übereinstimmung.

Das Anilinchlorid war von Merck; das *p*-Chloranilinchlorid wurde durch Auflösen von *p*-Chloranilin (Kahlbaum) in der äquivalenten Säuremenge bereitet.

Strychninnitrat (Kahlbaum) und Morphinchlorid (Merck) wurden auch jodometrisch bestimmt. Wie man aus der Literatur ersehen kann (Kippenberger[1]), Gordin und Prescott[2]), sind die Methoden nicht sehr genau; es liegt dies vor allem daran, dass es eine ganze Reihe von Superjodidverbindungen dieser Alkaloide gibt, so dass man leicht Gemische bekommt, und dass ferner die Löslichkeit der genannten Verbindungen nicht immer klein genug ist.

Beim Strychnin bekam ich befriedigende Resultate, indem ich ungefähr wie Kippenberger arbeitete. Die Strychninsalzlösung wurde angesäuert (zu 20 ccm der Lösung 5 ccm 2-norm. HCl), dann mit 5 ccm einer J_2-KJ-Lösung versetzt, die bezüglich des J_2 etwa 0·1-norm., bezüglich des KJ etwa 6 bis 8%ig war, und dann noch 25 ccm einer 6 bis 8%igen KJ-Lösung zugegeben. Es vollzieht sich wesentlich die Reaktion:

$$C_{21}H_{22}N_2O_2 . HCl + KJ + J_2 = C_{21}H_{22}N_2O_2HJ . J_2 + KCl.$$

Der Niederschlag ist hellschokoladebraun und grossflockig; beim Schütteln ballt er sich zusammen, und man hat nach etwa 30′ eine Schicht feiner, kleiner, strohgelber Flocken. In einem aliquoten Teil der Flüssigkeit wird dann mit Thiosulfat das Jod bestimmt. Hier wurde durch den Gehalt an As_2O_3 nach der Adsorption kein Fehler bedingt, da man ja in saurer Lösung arbeitete.

Tabelle 9.

Strychninnitrat.

c	$\frac{x}{m}$
0·00374	0·072
0·00719	0·070
0·0120	0·067

Wie man aus der Tabelle ersieht, gilt hier die Adsorptionsisotherme nicht, mit steigendem c scheint sogar das $\frac{x}{m}$ etwas abzunehmen. Es handelt sich kaum um etwas Zufälliges oder Irrtümliches, denn bei frühern Versuchen, bei denen Strychninchlorid und -nitrat durch Kohle adsorbiert wurden, fand ich genau dasselbe. Ähnliches beobachteten Freundlich und Losev[3]) bei der Adsorption von Kristallviolett durch Kohle und Fasern, ferner L. Wöhler, W. Plüddemann und P. Wöhler[4]) bei der Adsorption von Essigsäure und Buttersäure durch Eisenoxyd.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 317 (1895); **35**, 10 u. 422 (1896).
[2]) Chem. Zentralbl. 1898 II, 861.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 284 (1907).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 665 (1908).

Eine Erklärung für diese andersartige Abhängigkeit habe ich bisher nicht finden können [1]); wichtig dafür wäre es wohl, die Adsorption auch in grossen Verdünnungen zu untersuchen [2]). In diesem Zusammenhang ist aber nur von Interesse, dass das Strychnin stark adsorbiert wird.

Beim Morphin erhielt ich nur in grössern Konzentrationen genügende Resultate. Wohl existiert hier bloss ein Superjodid $C_{17}H_{19}NO_3 . HJ . J_3$, aber dessen Löslichkeit ist nicht unbeträchtlich. Die Versuche wurden in der Weise (nach Gordin und Prescott) ausgeführt, dass zu 10 ccm der J_2-KJ-Lösung, die mit 0·5 ccm HCl (2-norm.) angesäuert war, 10 ccm der Morphinsalzlösung zugegeben wurde. Die erst auftretenden grossen, schwarzbraunen Flocken geben schliesslich beim Umschütteln nach etwa 30′ eine gleichmässige Schicht feiner Flocken. Es wird dann wieder ein aliquoter Teil der Lösung mit Thiosulfat titriert.

Tabelle 10.

Morphinchlorid.

c	$\frac{x}{m}$
0·0135	0·050
0·0285	0·069

Später werden noch weitere Versuche mit Morphinchlorid erwähnt, die bei kleinern Konzentrationen kolorimetrisch ausgeführt wurden. Jedenfalls geht schon aus diesem hervor, dass die Adsorption beträchtlich ist.

Das Neufuchsin wurde kolorimetrisch bestimmt, und zwar in der Weise, dass die zu untersuchende Lösung mit einer abgestuften Folge von Lösungen bekannten Gehalts verglichen wurde.

Tabelle 11.

Neufuchsin.

$\alpha = 0·229 \qquad \frac{1}{n} = 0·1937.$

c	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
0·00002	0·029	0·032
0·00034	0·058	0·053
0·00137	0·068	0·069

In der beistehenden Fig. 3 sind die Versuche mit organischen Kationen dargestellt, und zwar sind für das Morphinchlorid die später zu

[1]) Siehe auch Michaelis, Dynamik d. Oberflächen 29—31 (1909).

[2]) Die gleichfalls für die Adsorption geltende λ-Formel [Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 385 (1907)] bleibt hier gültig, und zwar mit einem Exponenten gleich oder grösser als 1.

erwähnenden Versuche benutzt worden, die zwar an einem andern As_2S_3-Präparat, aber im richtigen Konzentrationsbereich ausgeführt wurden; sie mussten der etwas stärker adsorbierenden Fähigkeit des Präparats entsprechend umgerechnet werden.

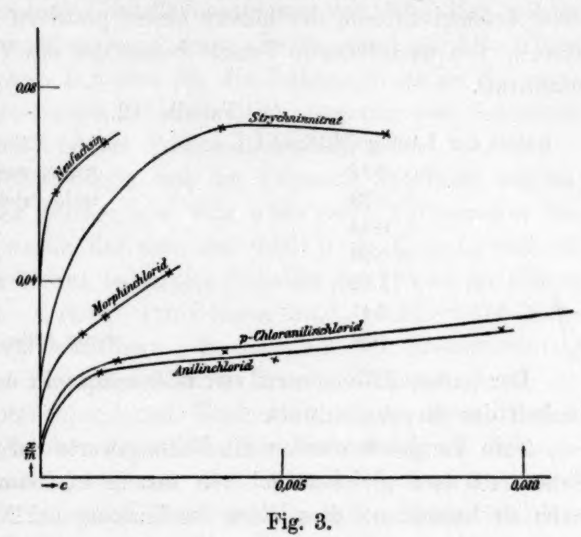


Fig. 3.

Vergleicht man die Figur mit den Fällungswerten in Tabelle 1, so stellt sich ein entschiedener Widerspruch heraus: das Strychninnitrat sollte seinem merklich grössern γ entsprechend deutlich schwächer adsorbiert werden als Anilinchlorid; tatsächlich wird es fraglos viel stärker adsorbiert.

Um zu prüfen, ob die Theorie tatsächlich versagt, oder ob irgend ein Fehler noch vorhanden sei, wurde zunächst der Fällungswert des Strychninnitrats an einem frischen As_2S_3-Sol, das in der bekannten Weise hergestellt worden war, bestimmt. Die Flockungsversuche wurden in der üblichen Art ausgeführt: zu 10 ccm des Sols wurde rasch unter Umschütteln 1 ccm der Elektrolytlösung zugegeben und nach 2 Stunden nochmals geschüttelt und festgestellt, ob die über den Flocken stehende Flüssigkeit farblos klar oder noch gelblich trübe von suspendiertem As_2S_3 sei. Das Sol enthielt (vor dem Verdünnen mit der Elektrolytlösung) 6·664 g As_2S_3 i. L.

Als der Gehalt der mit der Strychninnitratlösung vermengten kolloiden Lösung 1·32 Millimol Strychninnitrat i. L. betrug, war die Flockung in der Tat unvollständig, der Fällungswert also ganz Tabelle 1 entsprechend bei noch höhern Konzentrationen zu suchen. Aber auch bei 0·66 Millimol trat völlige Klärung ein, ebenso bei 0·44 Millimol, und erst bei 0·33 Millimol war die Flockung wieder unvollständig: kurzum, man hat es bei dem Strychninnitrat mit einer sogenannten **unregelmässigen Reihe** zu tun, wie solche für Schwermetallsalze und Farbstoffe wohl bekannt sind. Sie treten bei einem negativen Sol dann auf, wenn man mit einem Salz fällt, dessen Base schwer löslich ist;

diese kann, im Überschuss zugegeben, die Kolloidteilchen umhüllen und erzeugt so ein positives Sol, das erst wieder bei höhern Konzentrationen durch das Anion geflockt wird; der untere Fällungswert entspricht dem Arsentrisulfidsol, der höhere einem positiven Sol der betreffenden Base[1]). Die nachstehende Tabelle beleuchtet das Verhalten des Strychninnitrats.

Tabelle 12.

Gehalt der Lösung (Millimol i. L.)	Fällungsgrad
0·16	trübe, wenige Flocken
0·33	trübe, viele Flocken
0·44	klar
0·66	klar
1·32	trübe
2·41	trübe
7·24	wenig trübe, viele Flocken

Der untere Fällungswert von 0·39 entspricht der starken Adsorbierbarkeit des Strychninnitrats.

Zum Vergleich wurden die Fällungswerte der übrigen organischen Salze mit dem gleichen Sol von neuem bestimmt. Es ist dazu nur noch zu bemerken, dass diese Bestimmung bei Neufuchsin schwierig ist, ebenfalls wegen des Auftretens unregelmässiger Reihen; die mittlere Klärungszone wird leicht so schmal, dass sie praktisch schwer festzustellen ist. Man kann sich dann dadurch helfen, dass man den kataphoretischen Wanderungssinn der suspendierten Teilchen prüft: in der untern Trübungszone sind sie negativ, in der obern positiv.

Tabelle 13.

Elektrolyt	Fällungswert γ (Millimol i. L.)
Anilinchlorid	4·1
p-Chloranilinchlorid	2·2
Strychninnitrat	0·39
Morphinchlorid	0·36
Neufuchsin	0·30[2])

Vergleicht man diese Tabelle mit Fig. 3, so ist der Parallelismus durchaus befriedigend. Zu einem streng quantitativen Vergleich reicht die Genauigkeit nicht aus, zumal man ja nicht weiss, welcher Gleichgewichtskonzentration die bei der Fällung des Sols adsorbierte Menge zugehört. Stofflich ist ja das im Sol suspendierte As_2S_3 mit dem bei

[1]) Siehe Friedemann und Neisser, Münchener mediz. Wochenschr. 1903; Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 385 (1904); ferner Freundlich, Kapillarchemie S. 462.

[2]) Dieser Wert wurde an einem andern Sol bestimmt, dessen Fällungswerte sich nicht wesentlich von dem oben benutzten unterschieden.

der Adsorption benutzten Pulver so gleichartig, wie dies praktisch nur möglich ist; aber die Grenzfläche ist ausserordentlich viel grösser. Vergleicht man also die adsorbierten Mengen pro Gramm Adsorbens, so hat man ganz verschiedene Grenzflächengrössen vor sich. Man müsste natürlich pro qcm Grenzfläche vergleichen. Leider stand mir kein Ultramikroskop zur Verfügung, mit dem ich die Teilchengrösse im Sol hätte feststellen können. Immerhin ist es möglich, ungefähr das Verhältnis der Grenzfläche im Sol und am Pulver abzuschätzen.

Ehe dies geschieht, mögen erst die Versuche angeführt werden, bei denen die bei der Fällung des Sols adsorbierte Kationmenge bestimmt wurde. Es wurde das Sol, das 6·664 g As_2S_3 i. L. enthielt, mit einer Anilinchloridlösung bekannten Gehaltes gefällt und im Filtrat, wie oben beschrieben, titriert. Pro Gramm As_2S_3 wurde 0·070 Milliäquivalent Anilinchlorid adsorbiert. Es folgt aus der Grössenordnung dieses Wertes, dass bei Elektrolyten mit so kleinem Fällungswert, wie ihn Strychninnitrat, Morphinchlorid und Neufuchsin zeigen, beim Flocken mit der Lösung, die als obere Grenze bei der Feststellung des Fällungswertes dient, praktisch nichts von dem fällenden Kation mehr vorhanden sein sollte. Tatsächlich liess sich im Filtrat eines Sols, das mit einer Morphinchloridlösung versetzt war, deren Konzentration nach dem Verdünnen 0·48 Millimol i. L. betrug, kein Morphin mit Jod nachweisen. Es waren also pro Gramm As_2S_3 0·072 Milliäquivalent Morphinkation adsorbiert. Die Zahlen stimmen unter sich und auch mit denen in Tabelle 6 befriedigend überein.

Nun zum Vergleich der pro qcm adsorbierten Mengen. Für das As_2S_3-Sol kann ein Teilchendurchmesser von 100 $\mu\mu$ angenommen werden. Es ergibt sich dann eine Grenzfläche von etwa 200000 qcm. Pro qm wurden also etwa $\frac{0\cdot1}{20} = 0\cdot005$ Milliäquivalent Kation adsorbiert. Die Müllergaze war so fein, dass 51 Fäden auf den cm kamen; der Durchmesser der Teilchen ist also etwa 0·01 cm, die Grenzfläche von 1 g etwa 200 qcm. Da sich die adsorbierten Mengen der Tabellen 7 bis 11 in der Grössenordnung von 0·02 bis 0·07 Milliäquivalent pro Gramm bewegen, so bedeutet das 1 bis 4 Milliäquivalent pro qm. Die Adsorptionsversuche bewegen sich also in einem Bereich von viel grössern Konzentrationen, als für die Flockung in Frage kommen, vorausgesetzt, dass man die absoluten Werte vergleicht. Eine so weite Extrapolation ist bei so wenig sichern Zahlen nicht statthaft, denn es ist leicht zu sehen, dass ein kleiner Unterschied im $\frac{1}{n}$, d. h. in der Neigung der $\lg\frac{x}{m} - \lg c$-

Kurve eine ungeheure Verschiebung des gesuchten c-Wertes bedingt. Immerhin erkennt man vor allem, wenn man die $\lg \frac{x}{m} - \lg c$-Kurven vergleicht, dass die Grössenordnung der Unterschiede zwischen den Kurven den Unterschieden in den Fällungswerten entspricht.

Die zweite Frage, die zu lösen war, betraf den Einfluss der Wertigkeit der Leichtmetallkationen, der auf Grund der Annahme erklärt wurde, dass sie in äquimolarer Lösung gleich stark adsorbiert werden. Die Versuche wurden mit einem frischen Arsentrisulfidpräparat ausgeführt, das in derselben Weise, wie vorher, hergestellt worden war. Da die Adsorption der Leichtmetallkationen sehr gering ist, so musste in möglichst verdünnter Lösung gearbeitet werden. Zur Analyse eignen sich da nur kolorimetrische Verfahren, die für die betreffenden Kationen spezifisch sind. Als einwertiges Kation bietet sich gleich das Ammoniumion dar, dessen kolorimetrische Bestimmung mit Hilfe von Nesslers Reagens gut bekannt ist. Als zweiwertige Kationen kommen leider die leicht zu analysierenden Schwermetallkationen nicht in Frage, da sie mit dem As_2S_3 reagieren; es blieb nur Uranylion übrig, das als braungefärbtes Ferrocyanuranyl kolorimetrisch bestimmt wurde; schon von Bruttini[1]) ist diese Methode benutzt worden. Es wurde zuerst versucht, den Gehalt an Aluminiumion auf Grund der von Goppelsröder[2]) beobachteten Fluoreszenz mit dem Gerbstoff Morin festzustellen. Da diese Versuche nur zu halbquantitativen Ergebnissen führten, wurde schliesslich Ceroion nach einem von Benz[3]) angegebenen kolorimetrischen Verfahren bestimmt. Ausserdem wurde mit diesem neuen As_2S_3-Präparat noch Morphin nach Georges und Gascard[4]) und Neufuchsin kolorimetrisch auf ihre Adsorption untersucht. Als Kolorimeter diente ein Polarisationkolorimeter, das als gewöhnliches Kolorimeter verwandt wurde; d. h. die Nikols wurden so eingestellt, dass $\operatorname{tg} \varphi = 1$ ist, und die Flüssigkeitshöhe in dem einen Zylinder wurde verändert; die Quarzplatte wurde nicht benutzt. Durch Vorversuche mit Kaliumbichromatlösungen überzeugte ich mich, dass ich auf etwa 5 bis 8% genau arbeitete. Es kam bei diesen Versuchen natürlich sehr darauf an, dass die zu untersuchenden Flüssigkeiten völlig klar waren; ich liess daher das As_2S_3 sich 24 Stunden absetzen und zentrifugierte dann noch energisch das abgeheberte Filtrat.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 432 (1905).
[2]) Kapillaranalyse, S. 105 (1901).
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie, S. 300 (1902).
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **47**, 207 (1908).

Von Ammoniumsalzen wurde Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat untersucht. Das Nesslersche Reagens wurde nach der Vorschrift von Raben[1]) frisch bereitet. Es wurde immer dafür gesorgt, dass 20 ccm einer etwa 0·0002-norm. Lösung mit 1 ccm Nesslerschem Reagens versetzt wurden. Eine Schwierigkeit stellte sich ein: die mit dem As_2S_3 geschüttelte Flüssigkeit trübte sich, mit dem Reagens vermengt, im Laufe von 20 bis 30'; worauf dies beruhte, wurde nicht festgestellt; wahrscheinlich auf einer Reaktion zwischen dem Quecksilber des Reagens mit dem in der Lösung vorhandenen H_2S und As_2O_3. Länger wie 15' nach Vermengen der Flüssigkeiten wurde daher mit dem Kolorimetrieren nicht gewartet. Es ist somit nicht ausgeschlossen, dass die gefundenen Werte etwas gefälscht sind, und zwar in dem Sinn, dass die nach der Adsorption gefundenen Werte etwas zu gross sind, die Adsorption also etwas zu klein ist. Übrigens sei noch bemerkt, dass stets die Lösung nach der Adsorption mit der vor der Adsorption verglichen wurde, wobei, wenn irgend möglich, in der gleichen Weise verdünnt wurde. Hier, wie in den frühern Versuchen wurde dafür gesorgt, dass die Adsorption mindestens 30 bis 40% betrug. Die Konzentrationen in den nachfolgenden Zahlen bedeuten Mol i. L., bzw. Millimol pro Gramm As_2S_3.

Tabelle 14.

Ammoniumchlorid.

$$\alpha = 0{\cdot}0484 \qquad \frac{1}{n} = 0{\cdot}2034.$$

c	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
0·00053	0·010 (4)	0·010 (4)
0·00093	0·011 (8)	0·011 (7)
0·00204	0·013 (8)	0·013 (7)

Tabelle 15.

Ammoniumsulfat $\frac{[(NH_4)_2SO_4]}{2}$.

$$\alpha = 0{\cdot}0421 \qquad \frac{1}{n} = 0{\cdot}1831.$$

c	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
0·00015	0·008 (2)	0·008 (4)
0·00063	0·011 (1)	0·010 (9)
0·00194	0·013 (3)	0·013 (4)

Sehr glatt und zuverlässig liess sich das Uranyl im Uranylnitrat (Merck) bestimmen; es wurden etwa 20 ccm der Lösung (ungefähr 0·00015-molar) mit 1 ccm Ferrocyankaliumlösung (etwa 10%) vermengt und nach

[1]) Siehe bezüglich dieser Methode W. Biltz und E. Marcus, Zeitschr. f. anorg. Chemie 62, 183 (1909).

etwa 45′ kolorimetriert; der dann gefundene Wert stimmte mit dem nach mehrern Stunden überein. Es wurde keine Störung beobachtet, und die rotbraune Farbe der Lösungen machte die Analyse sehr bequem. In der nachfolgenden Tabelle sind die vollständigen Ergebnisse mitgeteilt, um ein Bild von den Konzentrationsänderungen, den As_2S_3-Mengen usw. zu geben. Die mit der gleichen As_2S_3-Menge angestellten Versuche lagen mehrere Wochen auseinander und wurden angestellt, um die Homogenität des As_2S_3-Präparates zu prüfen. $\frac{a}{v}$ ist die Anfangskonzentration; das Volumen v der Flüssigkeit betrug 50 ccm.

Tabelle 16.

Uranylnitrat.

$\alpha = 0{\cdot}0347 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}0954.$

m	$\frac{a}{v}$	c		$\frac{x}{m}$ (beob.)		$\frac{x}{m}$ (ber.)
1·184	0·000587	0·000221		0·015 (5)		0·015 (6)
1·346	0.001174	0·000684	0·00071	0·018 (2)	0·017 (3)	0·017 (4)
1·346	0·001174	0·000736		0·016 (8)		
1·822	0·002935	0·00223		0·019 (5)		0·019 (4)

Aluminiumion gibt mit dem aus Kubaholz gewonnenen Gerbstoff, der Morinsäure (Schuchardt), eine schöne, grüne Fluoreszenz. Die Reaktion ist sehr empfindlich und spezifisch für das Aluminium; mit Goppelsröder konnte ich mich davon überzeugen, dass *Mg, Ca, Ba, Zn, Y, Tl, Ce,* UO_2, *Fe* keine ähnliche Erscheinung geben. Um quantitativ zu analysieren, verfuhr ich folgendermassen: 10 ccm Wasser wurden mit 1 ccm einer etwa 0·05%igen, alkoholischen Morinlösung versetzt; die in einem parallelepipedischen Gläschen befindliche Lösung wurde in einen innen geschwärzten Kasten gebracht, in dem von der Seite das Licht eines Auerbrenners durch eine Linse und einen Spalt hineingesandt wurde. Man konnte von vorn den durch die Flüssigkeit gehenden Lichtweg betrachten. Solange die Flüssigkeit nur Morin enthielt, war alles dunkel; nun wurde tropfenweise aus einem Tropfglas eine Aluminiumsulfatlösung geeigneter Konzentration zugesetzt und bei einer gegebenen Tropfenzahl ein sehr deutlicher Streifen des Fluoreszenzlichtes beobachtet. Sollte der Gehalt einer unbekannten Lösung festgestellt werden, so wurde in einem Glas der Versuch mit dieser Lösung, in einem zweiten derselbe mit einer bekannten Lösung ausgeführt und die Konzentration der letzteren so lange variiert, bis man bei gleicher zugesetzter Tropfenzahl einen gleich hellen Fluoreszenzstreifen erhielt. Sehr ungenau werden diese Versuche dadurch, dass man die Gläser nachein-

ander vergleicht, nicht unmittelbar nebeneinander. Immerhin kann man halbquantitativ den Gehalt bestimmen; es ergab sich z. B. für Lösungen, die mir völlig unbekannt waren (sie waren von jemand anderem ausgegeben):

$c = 0{\cdot}000047$ statt $0{\cdot}000053$
$c = 0{\cdot}00020$ statt $0{\cdot}00021$
$c = 0{\cdot}00065$ statt $0{\cdot}00049$

also, bis auf den Fall der konzentriertesten Lösung, erträgliche Übereinstimmung.

Die nachfolgenden Versuche mit Aluminiumsulfat (Kahlbaum, Zusammensetzung gewichtsanalytisch bestimmt) geben daher bis auf 20% der c ein richtiges Bild der Adsorption.

Tabelle 17.
Aluminiumsulfat $\frac{[Al_2(SO_4)_3]}{2}$.

c	$\frac{x}{m}$
0·000053	0·005
0·000073	0·01(3)

Sehr bequem zu bestimmen war das Ceroion nach einer Methode, wie sie ähnlich schon Benz angegeben hat. Durch Zusatz von einer konzentrierten Wasserstoffsuperoxydlösung und Ammoniak wird das Cersuperoxydhydrat erzeugt, das, fein verteilt, der Flüssigkeit eine rotbraune Farbe erteilt. Damit es sich nicht zu rasch absetzt, gibt man von vornherein Zitronensäure hinzu, die, weil stark adsorbierbar, suspendierend wirkt. Es wurden zu 20 ccm einer 0·00025- bis 0·0005-mol. Ceronitratlösung 2 ccm Zitronensäure (etwa 40%ig), 1 ccm H_2O_2 (30%ig Merck), hierauf 10 ccm NH_3-Lösung (2-norm.) zugesetzt und dann sofort kolorimetriert. Die Analysenresultate waren befriedigend; in einem Fall 0·00512 statt 0·00517, in einem andern, bei einer völlig unbekannten Lösung, 0·000274 statt 0·000284. Das benutzte Ceronitrat war das reinste Präparat von Drossbach und entsprach, nach der Methode von v. Knorre[1]) analysiert, bis auf 1% dem Gehalt $Ce(NO_3)_3 + 6H_2O$.

Tabelle 18.
Ceronitrat.

$\alpha = 0{\cdot}0314 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}0769.$

c	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
0·000 169	0·016(5)	0·016(1)
0·000 410	0·017(1)	0·017(4)
0·001 247	0·019(6)	0·019(1)

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1924 (1900).

Die Tabellen 14 bis 18 lehren, und noch deutlicher wird es aus Fig. 4, die die Ergebnisse graphisch wiedergibt, erkennbar, dass das Erwartete sich in hohem Masse erfüllt hat: die verschiedenwertigen Leichtmetallkationen werden in äquimolarer Lösung praktisch gleich stark adsorbiert. Die Kurven für $UO_2^{\cdot\cdot}$ und $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ fallen innerhalb der Fehlergrenzen aufeinander. Ganz dicht bei ihnen liegen die Punkte für $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Die Kurve für das $NH_4^{\cdot}$ verläuft allerdings deutlich niedriger; aber, wie erwähnt, sind Fehler in dem Sinne vorhanden, dass die ad-

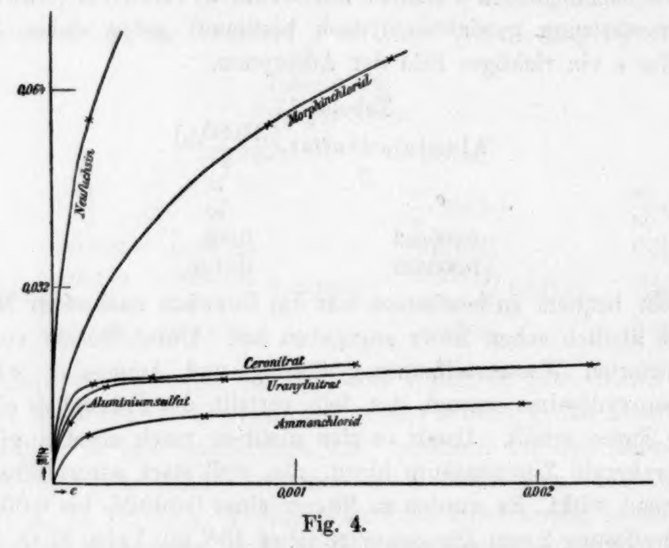


Fig. 4.

sorbierten Mengen möglicherweise zu klein sind. Dabei sind die Unterschiede in den Molargewichten beträchtlich (18 für $NH_4^{\cdot}$ und 270 für $UO_2^{\cdot\cdot}$). Wie wenig das Anion ausmacht, geht daraus hervor, dass die Kurven für NH_4Cl und $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$ in der Figur nicht zu sondern sind. Jedenfalls ist es ausser aller Frage, dass die Konzentrationen, die äquivalenten adsorbierten Mengen entsprechen, für $NH_4^{\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$ und $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ in ähnlicher Weise auseinander liegen, wie es in Fig. 2 angenommen wurde.

Die Fällungswerte für diese Salze wurden an einem frisch hergestellten Arsentrisulfidsol von 4·144 g i. L. gemessen. Es ist dazu nichts zu bemerken; sie entsprechen ganz den Ergebnissen der Tabelle 1.

Für $UO_2^{\cdot\cdot}$ und $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ wurden auch die vom Sol beim Fällen adsorbierten Mengen bestimmt, indem man einfach das Sol mit einer Lösung bekannten Gehaltes flockte und den Gehalt des Filtrates kolori-

Tabelle 19[1]).

Elektrolyt	Fällungswert γ (Millimol i. L.)
NH_4Cl	51
$\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	58
$UO_2(NO_3)_2$	0·80
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0·12
$Ce(NO_3)_3$	0·10

metrisch feststellte. 10 ccm des Sols wurden mit 1 ccm $UO_2(NO_3)_2$-Lösung vom Gehalt 0·01174-mol. versetzt; durch das Verdünnen hätte der Gehalt auf 0·001068 sinken sollen, gefunden wurde 0·000901; auf 0·04144 g As_2S_3 also 0·0018 Millimole Uranyl, auf 1 g As_2S_3 also 0·088 Milliäquivalent.

Beim Versuch mit $Ce(NO_3)_3$ wurden 50 ccm des Sols mit 5 ccm $Ce(NO_3)_3$-Lösung vom Gehalt 0·00127-mol. versetzt; statt einer Konzentration von 0·000115 fand sich kolorimetrisch eine von 0·000029 (Grenze der Messbarkeit!). Auf 0·2072 g As_2S_3 kommen also 0·00476 Millimole $Ce^{\cdots}$, auf 1 g As_2S_3 demgemäss 0·069 Milliäquivalent. Die Zahlen stimmen befriedigend mit denen der Tabelle 6 und den auf S. 403 angeführten überein.

Mit Hilfe dieser Werte lässt sich $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ berechnen und prüfen, wie weit die Logarithmen von $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ für ein-, zwei- und dreiwertige Kationen, als Abszissen den Werten von lg 3, lg 1·5 und lg 1 als Ordinaten zugeordnet, Punkte auf einer Geraden ergeben (siehe die

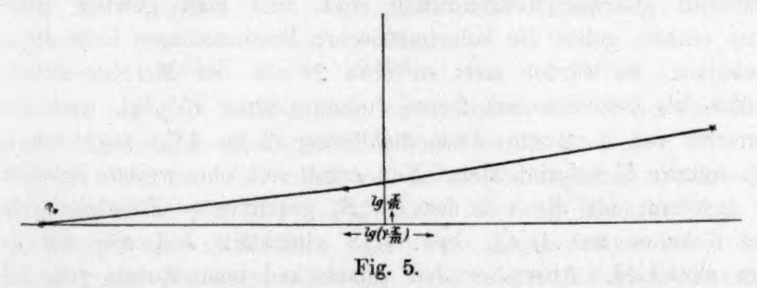


Fig. 5.

Überlegungen auf S. 395). Wenn auch die Kurven nicht so völlig aufeinander fallen, wie es Fig. 2 voraussetzt, so ist doch dieser

[1]) Übrigens konnte man auch bei den Adsorptionsversuchen mit As_2S_3 sehr deutlich erkennen, wie viel rascher das Pulver sich in Lösungen von $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdots}$, $Ce^{\cdots}$ (und auch von Morphin, Strychnin) als in Lösungen der Ammoniumsalze absetzt.

Vergleich charakteristisch. Fig. 5 zeigt, dass die betreffenden Punkte tatsächlich auf einer Geraden liegen, und Tabelle 20 bringt die auf Grund der Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)^{\frac{1}{n}}$ graphisch berechneten Werte von $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ neben den beobachteten.

Tabelle 20.

$\alpha = 1{\cdot}714 \qquad \frac{1}{n} = 0{\cdot}1390.$

Elektrolyt	$\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ (beob.)	$\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ (ber.)
NH_4Cl	51	56
$UO_2(NO_3)_2$	0·63	0·39
$Ce(NO_3)_3$	0·017	0·020

Was die Berechnung des $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ betrifft, so ist zu bedenken, dass γ sich auf die Konzentration im Liter nach dem Verdünnen bezieht; der Gehalt an As_2S_3 ist daher $\frac{10}{11}$ vom ursprünglichen Gehalte des reinen Sols.

Mit dem gleichen As_2S_3-Präparat wurden noch Versuche mit Morphinchlorid und Neufuchsin angestellt. Die kolorimetrische Bestimmung des Morphins nach Georges und Gascard[1]) beruht darauf, dass eine Morphinsalzlösung aus Jodsäure Jod ausscheidet, und dies auf NH_3-Zusatz bei Gegenwart des Morphins tiefbraun gefärbt in Lösung bleibt. Gegen die Methode kann man mit Recht Einwände erheben[2]); aber solange die zur Untersuchung benutzten Morphinlösungen annähernd gleicher Konzentration sind, und man gewisse gleiche Zeiten einhält, geben die kolorimetrischen Bestimmungen befriedigende Ergebnisse. Es wurden stets zu etwa 20 ccm der Morphinsalzlösung (0·0005- bis 0·0008-molar) 2 ccm Jodsäurelösung (5%ig), nach einer Wartezeit von 5′ 2 ccm Ammoniaklösung (3 bis 4%) zugesetzt und nach weitern 5′ kolorimetriert. Nun ergab sich eine weitere Schwierigkeit insofern, als die mit dem As_2S_3 geschüttelte Flüssigkeit dank ihres Gehaltes an As_2O_3, bzw. H_2S gleichfalls Jod aus der Jodsäure ausschied. Aber dies Jod verschwand beim Zusatz von NH_3, und es zeigte sich, dass man denselben Gehalt fand, mochte man die gleiche Menge einer Morphinlösung mit reinem Wasser verdünnen oder mit einem Wasser, das mit As_2S_3 geschüttelt worden war, obwohl

[1]) Loc. cit. S. 404.

[2]) Siehe z. B. Orlow, Zeitschr. f. analyt. Chemie **46**, 464 (1907).

im letztern Fall die Gelbfärbung nach dem Jodsäurezusatz sehr viel stärker war; auf den NH_3-Zusatz entfärbte sich die Flüssigkeit erst deutlich, und die Braunfärbung, die sich dann ausbildete, war kolorimetrisch der in reiner wässeriger Lösung gefundenen gleich.

Die nachfolgende Tabelle gibt wieder einen Überblick über die gesamten Versuchsdaten, damit man aus ihr erkennen kann, wie bei sehr verschiedenen Anfangskonzentrationen und verschiedenen Mengen As_2S_3 gleiche adsorbierte Mengen der gleichen Endkonzentration entsprechen. Das Volumen v betrug stets 50 ccm.

Tabelle 21.

Morphinchlorid.

$$\alpha = 0{\cdot}696 \qquad \frac{1}{n} = 0{\cdot}3531.$$

m	$\frac{a}{v}$	c	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
1·668	0·002861	0·0009(0)	0·058(9)	0·058(1)
1·048	0·002861	0·0014(0)	0·069(9)	0·068(7)
3·112	0·005722	0·0015(5)	0·067(1)	0·071(1)
1·730	0·005722	0·0027(0)	0·087(2)	0·085(9)

Bezüglich der Versuche mit **Neufuchsin** ist nur zu bemerken, dass die zum Kolorimetrieren benutzten Lösungen durchschnittlich 0·00015-molar waren.

Tabelle 22.

Neufuchsin.

$$\alpha = 1{\cdot}90 \qquad \frac{1}{n} = 0{\cdot}3889.$$

c	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
0·00015	0·059	0·062
0·00073	0·12(0)	0·11(4)
0·00146	0·15(2)	0·14(9)

Es ist vielleicht nicht müssig zu erwähnen, dass keines der untersuchten Kationen ein schwerlösliches Sulfid und Arsenit gibt; bei vielen von ihnen bildet sich das Sulfid, weil zu zersetzlich, nicht in wässeriger Lösung (z. B. beim $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$). Dann sei noch bemerkt, dass das Cerohydroxyd eine starke Base ist, so dass die Hydrolyse seiner Salze nicht stark ist. Die Ammoniumsalze, Uranylnitrat und Aluminiumsulfat sind ja deutlich hydrolysiert, aber ihre Fällungswerte unterscheiden sich deshalb doch nicht von Salzen mit gleichwertigem Kation, die viel weniger hydrolysiert sind.

Als Ergänzung zu diesen Versuchen mögen einige an einem Goldsol gemessene Fällungswerte mitgeteilt werden. Das Goldsol war nach

der Vorschrift von Zsigmondy[1]) bereitet. Die Fällungswerte wurden in der Weise bestimmt, dass zu 5 ccm des Sols 0·5 ccm der Elektrolytlösung zugesetzt wurden, und man die Konzentration feststellte, in der die rote Farbe des Sols in 5′ deutlich in Blau umschlug. Da von Morawitz[2]) gefunden worden war, dass bisweilen (besonders bei Quecksilbersalzen) eine geringe Veränderung in der OH'-, bzw. $H^{\cdot}$-Ionkonzentration eine grosse Verschiebung des Fällungswertes bedingt, wurde hierauf bei den Salzen, bei denen man den Wertigkeitseinfluss prüfen wollte, geachtet; es wurde aber kein derartiger Einfluss entdeckt. Tabelle 23 lehrt, dass auch hier die organischen Kationen sehr viel stärker flockend wirken, wenn auch die Reihenfolge etwas anders ist; dies ist nicht erstaunlich, wenn man bedenkt, dass die Messmethode verschieden ist, und dass die Werte für $\frac{1}{n}$ bei der Adsorption durch Gold andere sein können.

Tabelle 23.

Elektrolyt	Fällungswert γ (Millimol i. L.)
$NaCl$	23
KCl	24
$SrCl_2$	0·47
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0·025
p-Chloranilinchlorid	6·4
Guanidinnitrat	1·7
Morphinchlorid	1·1
Anilinchlorid	0·74
Strychninnitrat	0·49
Neufuchsin	0·0004

Es wurde noch geprüft, ob die Fällungswerte für verschiedenwertige Kationen der Beziehung $\frac{x}{m} = \alpha\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)^{\frac{1}{n}}$ gehorchen. Da das Sol sehr verdünnt ist, (ca. 0·1 g Au i. L.), kann die adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$ neben dem γ vernachlässigt werden. Die Beziehung wird gut bestätigt, wie Tabelle 24 zeigt.

Tabelle 24.

$$\alpha = 1{\cdot}768 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}1617.$$

Elektrolyt	γ (beob.)	γ (ber.)
KCl	24	25
$SrCl_2$	0·47	0·36
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0·025	0·031

[1]) Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 98, 101.
[2]) Loc. cit S. 394.

Es darf wohl nach diesen Versuchen als sicher gelten, dass die Aufnahme des fällenden Iones durch das Adsorbens — um jeden hypothetischen Ausdruck zu meiden — eng mit dessen fällenden Eigenschaften zusammenhängt, und dass vor allem die grossen Unterschiede in den Fällungswerten von der eigentümlichen Funktion herrühren, die die aufgenommenen Mengen mit der Konzentration in der Lösung verknüpft. Wie schon oben betont wurde, ist damit noch nicht erklärt, wieso das Neutralisieren der suspendierten Teilchen mit ihrer Flockung etwas zu tun hat. Ich möchte noch kurz auf eine Erklärungsweise hierfür eingehen, die ich schon an anderer Stelle[1]) entwickelt habe. Es kommt bei der Fällung fraglos darauf an, dass sich die Teilchen nach dem Zusatz des Elektrolyten leichter aneinanderlagern; ein Verschmelzen oder dergleichen tritt nicht ein. Damit aber die Teilchen sich berühren, muss die letzte trennende Flüssigkeitsschicht durchbrochen werden. Nun ist wohlbekannt, wie schwer die letzten dünnen Schichten einer Flüssigkeit oder eines Gases durchbrochen werden; einfach weil nach dem Poiseuilleschen Gesetz — das man noch als gültig voraussetzen kann — die bewegte Menge Flüssigkeit oder Gas der vierten Potenz des Radius des kapillaren Raumes proportional ist. Rayleigh[2]) u. a. haben aber gezeigt, dass eine verhältnismässig kleine Potentialdifferenz zwischen zwei Flüssigkeitsstrahlen oder -tropfen genügt, um das Verschmelzen ausserordentlich stark zu beschleunigen; die elektrische Anziehung kommt ja bei dem geringen Abstand sehr merkbar in Betracht. Ähnliche Vorgänge dürften beim Zusammentreten der suspendierten Teilchen eine Rolle spielen. Offenbar kommt es bei dieser Erscheinung darauf an, dass möglichst ausgesprochene Verschiedenheiten zwischen den Teilchen vorhanden sind. Würde man die Neutralisation so allmählich vornehmen, dass die Teilchen praktisch immer das gleiche Potential gegeneinander hätten, und dieses nur seinen absoluten Wert änderte, so sollte keine Flockung eintreten. Im Einklang hiermit stehen die auf S. 389 besprochenen zeitlichen Erscheinungen, dass z. B. bei raschem Zusatz des Elektrolyten — wobei natürlich vorübergehend die stärksten Verschiedenheiten auftreten — völlige Fällung statt hat, nicht aber bei möglichst langsamem Zusatz.

Schwer verständlich ist auf den ersten Blick, dass es vor allem die Neutralisation ist, bei der die Flockung vor sich geht; man möchte erwarten, dass ebenso gut beim Aufladen der Teilchen — also z. B. bei der Adsorption von Anionen durch ein negatives Adsorbens — unsym-

[1]) Kapillarchemie S. 346 ff.

[2]) Proc. Roy. Soc. **28**, 406 (1879); **34**, 130 (1882).

metrische Störungen in der Ladung auftreten, die die Fällung verursachen. Es ist aber folgendes zu bedenken: nach den elektroendosmotischen Versuchen Perrins[1]), die, wie wohlbekannt, eng mit diesen Fällungsvorgängen verwandt sind, entsprechen in der Nähe des Neutralpunktes kleine Konzentrationsänderungen des Elektrolyten grossen Änderungen des Potentials, während, wenn einmal ein Teilchen in bestimmtem Sinne geladen ist, weiterer Elektrolytzusatz meist nur kleine weitere Potentialänderungen bedingt. Demgemäss sollten vor allem bei der Neutralisation die Störungen auftreten, die zur Fällung führen. Es ist ferner sehr wohl möglich, dass die aufladenden Elektrolyte einerseits wirklich von vornherein Störungen und somit Flockung hervorrufen, anderseits aber Teilchen, die bereits aus mehrern bestanden, sich dank der Erhöhung des Potentials aufteilen[2]). Beide Vorgänge arbeiten sich entgegen, bis bei hohen Elektrolytkonzentrationen der eine überwiegt. Wie dem auch sei, jedenfalls dürfte eine ultramikroskopische Untersuchung der Fällung durch schwerfällende Elektrolyte (Fällung von As_2S_3-Sol durch Salze organischer Säuren usw.) hierüber Aufschluss geben. Sicher würde auch ein weiteres Verfolgen der mannigfachen Einflüsse, die das Zusammenfliessen von Strahlen und Tropfen begünstigen, das Verständnis der Flockung erleichtern.

Elektrolyteinflüsse ähnlicher Art.

Schon früher wurde darauf hingewiesen, dass zwischen dem Einfluss der Elektrolyte auf die Elektroendosmose, Kataphorese usw., allgemein auf die elektrokinetischen Erscheinungen einerseits und ihrem Einfluss bei der Fällung der Suspensionskolloide andrerseits ein enger Zusammenhang bestehe. Perrin[1]) verdankt man die ersten quantitativen Versuche über die Beeinflussung der Elektroendosmose durch Elektrolyte, aus denen folgendes hervorgeht: bei einem negativ geladenen Diaphragma sind es die Kationen, die die Menge der elektroendosmotisch übergeführten Flüssigkeit beeinflussen, bei einem positiv geladenen die Anionen; die Wertigkeit spielt eine entscheidende Rolle insofern, als mit dem Ansteigen der Wertigkeit die übergeführte Flüssigkeitsmenge in stark steigendem Masse verringert wird. Auf Grund einiger, allerdings recht weitgehender Extrapolationen konnte ich die Tabellen 25

---

[1]) Journ. Chim. Phys. **2**, 601 (1904).

[2]) Aus den Versuchen von Gengou [Arch. intern. d. physiol. **7**, 57 ff. (1908)] folgt ziemlich eindeutig, dass *Na*-Zitrat suspendierte Teilchen von $BaSO_4$ u. a. aufteilt, und dass es sich um einen Adsorptionsvorgang handelt.

und 26 berechnen; in ihnen sind die Elektrolytkonzentrationen in Millimol i. L. angeführt, die die elektroendosmotisch übergeführte Wassermenge um 50% verkleinern.

Tabelle 25.

Negativ geladenes Diaphragma aus Karborundum.

Elektrolyt	Konzentration (Millimol i. L.).
$NaBr$	50
$Ba(NO_3)_2$	2
$La(NO_3)_3$	0·1

Tabelle 26.

Positiv geladenes Diaphragma aus Chromchlorid.

Elektrolyt	Konzentration (Millimol i. L.).
KBr	60
$MgSO_4$	1
$K_3Fe(CN)_6$	0·1

Der enge Zusammenhang zwischen der Elektroendosmose und der Kolloidfällung ist leicht einzusehen. Die übergeführte Flüssigkeitsmenge v hängt, abgesehen von dem von aussen angelegten Potentialgefälle H, dem Querschnitt des Diaphragmas q, der Dielektrizitätskonstanten D und dem Reibungskoeffizienten η der Flüssigkeit, vor allem von dem Potentialunterschied ε ab, der zwischen dem Diaphragma und der Flüssigkeit besteht. Es gilt die Beziehung:

$$v = \frac{q \,.\, \varepsilon \,.\, H \,.\, D}{4\pi\eta}.$$

Bei geringem Elektrolytzusatz zu einer bereits etwas sauren oder alkalischen Lösung — das sind Perrins Versuchsbedingungen — ändert sich nur das ε; es ist also die Änderung in der übergeführten Flüssigkeitsmenge ein Mass für die Änderung der Potentialdifferenz zwischen Diaphragma und Flüssigkeit. Die ursprüngliche Ladung des Diaphragmas erklärt sich so, wie die ursprüngliche Ladung der Kolloidteilchen auf S. 389—391 erklärt wurde: nämlich durch die Gegenwart kleiner Elektrolytmengen, bei denen Anion und Kation sich bezüglich ihrer Adsorbierbarkeit (bzw. Löslichkeit, Beweglichkeit) sehr merkbar unterscheiden. In der Tat beobachtet man bei einem sehr indifferenten Material des Diaphragmas, dass kleine Alkalikonzentrationen negativ, kleine Säurekonzentrationen positiv laden. Bei dem Neutralisieren wird es, wie S. 389—391 ausgeführt wurde, darauf ankommen, dass äquivalente Mengen des entgegengesetzt geladenen Ions an die Grenzfläche gelangen. Da die Adsorption an verschiedenen Adsorbentien bezüglich der Reihenfolge, in der adsorbiert wird, nur geringe Unterschiede zeigt, so erscheint es keineswegs gezwungen, anzunehmen, dass, wie bei der Adsorption durch As_2S_3,

auch bei den von Perrin benutzten Diaphragmen die verschiedenen Kationen der Leichtmetalle trotz verschiedener Wertigkeit in äquimolarer Konzentration gleich stark adsorbiert werden. Damit äquivalente Mengen Kation in gleichem Betrage neutralisieren, bzw. die übergeführte Flüssigkeitsmenge um den gleichen Betrag herabsetzen, müssen sehr verschieden grosse Konzentrationen von ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen in der Lösung vorhanden sein, wie dies ja auch wirklich gefunden wurde. Es wäre zu erwarten, dass stark adsorbierbare Ionen bei kleinern Konzentrationen die gleiche Verkleinerung des v bewirken, wie sie ja auch stärker flocken; leider fehlt es noch an Versuchen dieser Art, wenn auch bereits aus den Angaben Perrins hervorgeht, dass die Schwermetallkationen schon bei kleinen Konzentrationen denselben Effekt erzeugen, wie gleichwertige Kationen der Leichtmetalle. Aus der Tatsache, dass diese auch negative Sole stärker fällen (siehe S. 388), kann man folgern, dass sie stärker adsorbiert werden, und sie werden ja wirklich, wie Morawitz[1]) gefunden hat, auch von Kohle stärker adsorbiert.

Was für die Elektroendosmose gilt, lässt sich ohne weiteres auf die Kataphorese übertragen. Für die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit u der transportierten Teilchen hat man die Gleichung:

$$u = \frac{\varepsilon . H . D}{4\pi\eta};$$

sie ist also jetzt ein Mass für die Potentialdifferenz ε zwischen Teilchen und Flüssigkeit. Unter denselben Voraussetzungen, wie sie jetzt mehrfach entwickelt wurden, sollte man also erwarten, dass sehr verschiedene Konzentrationen von ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen in der Lösung vorhanden sein müssen, um das u der Teilchen des entgegengesetzt geladenen Soles um den gleichen Betrag zu erniedrigen; angenähert gleich sollten die Konzentrationen sein, wenn gleichwertige, nicht verschieden stark adsorbierbare Ionen in Frage kommen. Aus den schon erwähnten Versuchen von Burton[2]) an einem positiven „Kupfer-“ (richtiger wohl Kupferoxyd-)sol habe ich folgende Konzentrationen interpoliert, die das u um 25% herabsetzen. Die Tabelle 27 soll nur un-

Tabelle 27.

Elektrolyt	Konzentration (Millimol i. L.)
KCl	154
K_2SO_4	59
K_3PO_4	6
$K_3Fe(CN)_6$	4

[1]) Loc. cit. S. 394.
[2]) Loc. cit. S. 388.

gefähr ein Bild des Wertigkeitseinflusses geben, denn die verschiedene Leitfähigkeit der Lösungen erlaubt keinen strengen Vergleich.

Auch hier wären Versuche mit den stark adsorbierbaren Anionen und Kationen wertvoll.

Von grossem Interesse ist der Umstand, dass bei einer Reihe biochemischer Vorgänge ähnliche Elektrolyteinflüsse beobachtet worden sind. Man wird hier nicht annehmen dürfen, dass es sich stets etwa um die Ausflockung eines Suspensionskolloids handelt, um so weniger, als die Mehrzahl der in der organisierten Welt vorkommenden Kolloidlösungen Emulsionskolloide sind. Wohl aber wird man vermuten, dass die elektrischen Eigenschaften irgend einer Grenzfläche durch die Adsorption von Ionen entgegengesetzter Ladung beeinflusst werden. Da die Adsorption äquivalenter Mengen den gleichen Effekt hervorrufen wird, so muss z. B. der Wertigkeitseinfluss zutage treten, wenn eben verschiedenwertige Ionen in äquimolarer Konzentration gleich stark adsorbiert werden.

Von Fällen dieser Art mögen nur einige wenige genannt werden. Schon oft ist in diesem Zusammenhang auf die Versuche von Lillie[1]) hingewiesen worden. Dieser Forscher fand, dass die Cilien der Larve eines Ringelwurmes Arenicola durch Natriumion rasch verflüssigt und zerstört werden. Kationen wirkten entgiftend, und zwar lagen die erforderlichen Mindestkonzentrationen bei zweiwertigen Kationen der Leichtmetalle zwischen 1 und 10 Millimolen i. L., bei dreiwertigen zwischen 0·01 und 0·1 Millimolen i. L., Schwermetallkationen wirkten wieder stärker, als es ihrer Wertigkeit entsprach.

Neuerdings beobachtete Reichert[2]) einen ähnlichen Elektrolyteinfluss unter den folgenden Bedingungen: die Geisseln vieler Bakterien sind so fein, dass sie mikroskopisch nicht ohne weiteres sichtbar sind. Sie werden es aber in Elektrolytlösungen, und bestimmt man die kleinsten Konzentrationen, die nötig sind, um diesen Effekt zu erzielen, so ergibt sich eine wesentliche Abhängigkeit von der Natur der Kationen: bei denen der Leichtmetalle wirken gleichwertige in äquivalenter Menge gleich stark, verschiedenwertige liegen sehr weit auseinander, und zwar sind für die höherwertigen die Konzentrationen immer kleiner, Schwermetallkationen brauchen kleinere Konzentrationen, als es ihrer Wertigkeit entspricht u. a. m. Reichert verknüpft die Erscheinung zutreffend mit der Kolloidfällung. Es handelt sich nämlich darum, dass mehrere Geisseln sich zu sogenannten Geisselzöpfen zu-

---

[1]) Amer. Journ. of Physiol. **10, 433 (1904)**.

[2]) Zentralbl. f. Bakt. Abt. I, **51, 1 (1909)**.

sammenlegen, die entsprechend ihrer grössern Dicke auch besser sichtbar sind. Bei der Vereinigung dieser feinen Geisselfäden spielen aber offenbar die gleichen Umstände eine Rolle, wie sie oben für das Zusammentreten von Kolloidteilchen besprochen wurden[1]).

Erörterung anderer Theorien.

Es bleibt mir nun noch übrig, die mannigfachen andern Anschauungen zu besprechen, die zur Erklärung der Flockung der Suspensionskolloide entwickelt wurden. Ganz sicher unzureichend sind alle Theorien, die nur elektrische Einflüsse in Rechnung ziehen (Whetham[2]), Billiter[3]), Woudstra[4]), Pappadà[5]). Sie laufen im Grunde stets darauf hinaus, dass es auf die Wahrscheinlichkeit ankommt, mit der je die entgegengesetzt geladenen Ionen mit den Kolloidteilchen zusammentreffen. Sie vermögen nicht einmal qualitativ, geschweige denn quantitativ die weit stärker fällende Wirkung der organischen Kationen und Anionen, der Schwermetallkationen usw. zu erklären. Es leuchtet ohne weiteres ein, dass die grössere Beweglichkeit, mit der man zur Not das Verhalten von $H^{\cdot}$- und OH'-Ion verständlich machen könnte, bei den organischen Ionen versagt.

Da nun die Whethamsche Erklärung für den eigentümlichen Wertigkeitseinfluss immer wieder berücksichtigt wird, so mag nochmals darauf hingewiesen werden, dass sie zahlenmässig die Beobachtungen keineswegs richtig darstellt, worauf ich schon früher aufmerksam gemacht habe[6]). Berechnet man nach Whetham die Wahrscheinlichkeit, mit der die Entladung durch das Zusammentreffen mit einem ein- zwei- oder dreiwertigen Ion bewirkt wird, so ergibt sich die Beziehung: $\left(\frac{1}{\gamma}\right)_{\mathrm{I}} : \left(\frac{1}{\gamma}\right)_{\mathrm{II}} : \left(\frac{1}{\gamma}\right)_{\mathrm{III}} = 1 : x : x^2$. Die Zahlen aus Tabelle 19 für die Fällung von As_2S_3-Sol durch $(NH_4)Cl$, $UO_2(NO_3)_2$ und $Ce(NO_3)_3$ verhalten sich wie 1 : 64 : 510; sie sollten sich verhalten wie 1 : 64 : 4070! Für die Flockung des Goldsols nach Tabelle 23 hat man für KCl, $SrCl_2$ und $\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$ ein Verhältnis 1 : 49 : 920 statt 1 : 49 : 2400! Und dabei stimmen die Werte für As_2S_3 recht gut mit früher gefundenen überein.

[1]) Siehe auch v. Eisler, Zentralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenkunde I. Abt. **51**, 546 (1909).

[2]) Phil. Mag. **48**, 474 (1899).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 307 (1903); **51**, 129 (1905).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 607 (1908).

[5]) Zeitschr. f. Chemie u. Industr. d. Kolloide **4**, 56, 214 (1909).

[6]) Zeitschr. f. Chemie u. Industr. d. Kolloide **1**, 330 (1907).

Eingehender möchte ich die Untersuchungen von L. Michaelis[1]) und von den Anhängern der chemischen Theorie (Duclaux, Jordis, Arrhenius u. a.) würdigen. Die Anschauungen von Michaelis stimmen in vielen wesentlichen Punkten mit den hier ausgeführten überein, und gerade in den Fällen, die in der vorliegenden Arbeit betrachtet wurden, dürfte sich möglicherweise so gut wie kein Unterschied in der Auffassung geltend machen. Wohl aber tritt einer hervor, wenn man einige weitere Folgerungen und Verallgemeinerungen zieht. So bezweifelt Michaelis, dass bei der Fällung stets eine Adsorption des entgegengesetzt geladenen Ions statthat, was die oben entwickelte Theorie verlangen würde. Er begründet diese Ansicht auf Versuche mit Mastixemulsionen; bei diesen gelang es, nur für Schwermetallsalze eine Adsorption nachzuweisen, nicht aber für Leichtmetallsalze und Säuren. Ich kann diese Versuche noch nicht für entscheidend halten. Denn, so weit ich sehen kann, sind sie meist so ausgeführt worden, dass die adsorbierte Menge durch Veraschung des Adsorbens bestimmt wurde, nachdem dieses gut ausgewaschen war —, weil nämlich bei der geringen Grösse der Adsorption eine Gehaltsbestimmung vor und nach der Fällung in der Lösung zu keinem sichern Ergebnis führen konnte. Nun ist die Adsorption aber unter gewöhnlichen Umständen umkehrbar; ferner ist zu bedenken, dass man zwar das Anion, mit dem das adsorbierte Kation an der Mastixoberfläche zusammentritt, nicht kennt, dass es aber ziemlich sicher mit Leichtmetallkationen und $H^{\cdot}$-Ion kein schwerlösliches Salz, bzw. Säure geben wird; nur bei den Schwermetallkationen wird dies wohl in gewissem Grade der Fall sein. Schliesslich steht das adsorbierte Kation mit einer beträchtlichen Konzentration des Kations in der Lösung im Gleichgewicht, nicht mit einer sehr kleinen Konzentration; bloss im letztern Falle gelingt es bekanntlich durch Waschen nur schwer, die adsorbierte Menge von der Grenzfläche zu entfernen[2]). Es ergibt sich also aus diesem allen, dass durch das Auswaschen das wohl sicher auch vom Mastix adsorbierte Kation wieder entfernt worden ist; nur bei den Schwermetallen gelang dies unvollkommen, weil sie alle sekundär schwerlösliches Salz an der Grenzfläche gebildet hatten. Solche Adsorptionsversuche lassen sich nur in der Weise ausführen, dass man die Konzentration vor und nach der Flockung bestimmt und die Bedingungen nach Möglichkeit so wählt, dass die Differenz hinreichend

[1]) Michaelis, Pincussohn und Rona, Biochem. Zeitschr. **6**, 1 (1907), Michaelis, Phys. Chem. d. Kolloide aus Phys. Chem. u. Medizin. Ein Handbuch, herausgegeben von A. v. Korányi u. P. F. Richter (1908).

[2]) Freundlich u. Neumann, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 538 (1909).

gross ist. Es ist auch notwendig, dass man das adsorbierte Ion selbst analysiert; unter Umständen genügt es auch, das durch die Adsorption vor der Grenzfläche verdrängte Ion (das keinesfalls bei negativen Solen immer das $H^{\cdot}$-Ion zu sein braucht) seinem Gehalt nach festzustellen.

Eine gewisse Schwierigkeit bietet dem Verständnis die Tatsache, dass auf ein negatives Sol z. B. $H^{\cdot}$-Ion flockend wirkt, wenn auch $H^{\cdot}$-Ion von vornherein an der Grenzfläche der Teilchen vorhanden ist und die äussere Seite der ursprünglichen Doppelschicht bildet. Michaelis unterscheidet diese Wirkung von der der übrigen Kationen, bei denen es auf die Adsorption ankommt, und nimmt an, dass in diesem Falle die Vermehrung der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration der Lösungstension des $H^{\cdot}$-Ions entgegenwirkt und so die Neutralisierung bedingt. Meines Erachtens lässt sich ebensogut annehmen, dass bei grösserer $H^{\cdot}$-Ionkonzentration in der Lösung genügend $H^{\cdot}$-Ion auch in der innern Schicht adsorbiert wird, um zur Neutralisierung zu führen, während die sehr kleine $H^{\cdot}$-Ionmenge, die von vornherein den Kolloidteilchen anhaftet, zur Ausbildung der Doppelschicht Anlass gibt. Jedenfalls ist es bemerkenswert, dass der grössern Adsorbierbarkeit des $H^{\cdot}$- und OH'-Ions gemäss auch ihre Fällungswerte kleiner sind, als es ihrer Wertigkeit entspricht.

Übrigens ist es wohl richtiger, nicht bloss $H^{\cdot}$- und OH'-Ion als die aktiven Ionen zu betrachten, die die Doppelschicht erzeugen. Andere Ionen sind gleichfalls dazu imstande; bei dem $Fe(OH)_3$-Sol dürfte z. B. sicher Cl'-Ion und nicht OH'-Ion den äussern Belag der Doppelschicht ausmachen, bei dem Ferrocyankupfersol ist es das $K^{\cdot}$-Ion usw.[1]).

Michaelis hat schon ins einzelne gehende Anschauungen über die Adsorptionserscheinungen entwickelt, er unterscheidet die elektrische Adsorption von der mechanischen u. a. m. Ich habe diese erweiterte Begriffsbildung vorläufig noch nicht angewandt: einmal kostet es einige Schwierigkeit, die möglicherweise vorhandenen verschiedenen Arten der Adsorption zu unterscheiden; dann kam es mir vor allem darauf an, zu zeigen, wie eng der Zusammenhang zwischen Flockung und der durch die Adsorptionsisotherme charakterisierten Adsorption ist, und wie weit er sich jetzt schon quantitativ verfolgen lässt.

Auf die chemische Theorie der Kolloide, wie sie vor allem von Duclaux[2]), Jordis[3]), Malfitano[4]) u. a. verfochten wird, näher einzu-

[1]) Siehe u. a. Duclaux, Journ. Chim. Phys. **7**, 405 (1909).
[2]) Journ. Chim. Phys. **5**, 29 (1907); **7**, 405 (1909).
[3]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **2**, 361 (1908); **3**, 13, 153 (1908).
[4]) u. a. Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 232 (1910).

gehen, würde zu weit führen. Mir scheint sie sich bisher nur auf dem Gebiet der Kritik bewährt zu haben: mit Recht betont sie, dass es wohl kein reines Sol gibt, dass neben den festen oder flüssigen suspendierten Teilchen stets Fremdstoffe vorhanden sind; nicht minder zutreffend ist es, wenn sie darauf hinweist, dass bei der Fällung immer ein Austausch zwischen den flockenden Ionen und den ursprünglich vorhandenen statthat. Aber ich halte sie insofern für unzweckmässig, als sie ganz einseitig nur die grosse Verwickeltheit der kolloiden Systeme sieht und so gar nicht dazu gelangt, einfachere Gesetzmässigkeiten herauszuschälen. Zu irgend einer quantitativen oder auch nur qualitativen Erklärung der bei der Fällung durch Elektrolyte offenbar bestehenden Regelmässigkeiten sind die Anhänger der chemischen Theorie bisher nicht gekommen.

Nur auf einen Punkt möchte ich noch näher eingehen. Die Anhänger der chemischen Theorie verwerfen im allgemeinen den Begriff der Adsorption; es wäre dies ein Schlagwort, das zu willkürlicher Benutzung verleite. Ich habe schon an anderer Stelle[1]) darauf hingewiesen, dass die Adsorption durch eine Reihe experimenteller Eigenschaften gut gekennzeichnet sei, und dass ich nur diesen experimentell definierten Begriff der Adsorption benutze. Wie sich diese Adsorption erkläre, d. h. mit welchen andern Erscheinungen sie zusammenhänge, dafür lassen sich zurzeit nur Wahrscheinlichkeitsgründe in einem oder dem andern Sinne anführen. Mich hat die Auffassung der Adsorption als einer Grenzflächenerscheinung mehr gefördert, aber ich habe an anderer Stelle[2]) ausdrücklich betont, dass es keineswegs unmöglich ist, die Adsorptionsisotherme als einen Ausdruck des chemischen Massenwirkungsgesetzes aufzufassen. Man muss sich nur darüber klar sein, dass feste Phasen hineinspielen, dass man diese aber nicht mit konstanter Konzentration einführen darf, sondern mit variabler[3]). So kann man die Überlegungen dieser Untersuchung auch vom chemischen Standpunkt deuten: es handelt sich um eine Beziehung zwischen dem Fällungswerte und der (nach Massgabe der Grösse der Massenwirkungskonstanten gebildeten) Menge der Verbindung zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff.

Aber gerade die Adsorptionsversuche mit Arsentrisulfid sprechen

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **3**, 212 (1908).

[2]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **3**, 213—214 (1908).

[3]) Auf diese Bedingung legt auch Reychler, Journ. Chim. Phys. **7**, 362, 497 (1909), **8**, 3, 10 (1910), der neuerdings wieder die Adsorption als chemisches Gleichgewicht auffasst, nicht genügend Gewicht.

wieder zuungunsten der chemischen Theorie. Mit welchem Recht hätte man vom chemischen Standpunkt überhaupt erwarten dürfen, dass das Arsentrisulfid oder eine Verbindung desselben mit H_2S oder As_2O_3 nach genau denselben Gesetzmässigkeiten in Wechselwirkung tritt, wie man sie für Kohle, Fasern und andere Stoffe mit stark entwickelter Grenzfläche kennt? Weshalb unterscheiden sich die reagierenden Molekülzahlen so wenig und liegen immer in dem Sinne, dass sich mehr Moleküle der Verbindung aus adsorbiertem Stoff und Adsorbens bilden, als Moleküle des adsorbierten Stoffes in Reaktion treten? Weshalb sind die Massenwirkungskonstanten von Adsorbens zu Adsorbens so wenig verschieden, so dass man auch beim Arsentrisulfid die organischen Kationen als stark adsorbierbar wiederfindet wie bei der Kohle und den Fasern u. a. m.? Chemische Gleichgewichte mit so wenig spezifischen Eigenschaften sind bisher nicht bekannt gewesen, sie geben also keine Erklärung, während bekanntlich die Grenzflächentheorie der Adsorption auf alle diese Fragen eine Antwort hat. Es ist natürlich durchaus wahrscheinlich, dass alle möglichen Übergänge zwischen einer Grenzflächenverdichtung und einer wahren chemischen Verbindung existieren, und manche Additionsverbindungen, z. B. die der Pikrinsäure, dürften solche Übergänge darstellen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Adsorption der Kationen einiger Leichtmetallsalze [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $UO_2(NO_3)_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $Ce(NO_3)_3$] und der Salze einiger organischer Basen [Anilinchlorid, *p*-Chloranilinchlorid, Morphinchlorid, Strychninnitrat, Neufuchsin] durch Arsentrisulfid bestimmt.

2. Für dieselben Salze wurde die Flockung eines Arsentrisulfidsols untersucht und die Fällungswerte gemessen.

3. Es ergab sich ein Parallelismus zwischen den Fällungswerten der organischen Kationen und ihrer Adsorption in dem Sinne, dass das stärker adsorbierbare auch stärker fällte, d. h. einen kleinern Fällungswert zeigte.

4. Bei den Leichtmetallkationen fand sich eine sehr geringe Verschiedenheit in der Grössenordnung der Adsorption, vorausgesetzt, dass man sie auf äquimolare Konzentrationen bezog; die Natur des anorganischen Anions war von geringem Einfluss.

5. Für $UO_2(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, Anilinchlorid und Morphinchlorid wurde bestätigt, dass bei der Fällung des Sols äquivalente Mengen des Kations adsorbiert werden.

6. Strychninnitrat zeigte bei der Fällung des Arsentrisulfidsols eine unregelmässige Reihe.

7. Es wurde eine halbquantitative Methode ausprobiert, um sehr kleine Konzentrationen an Aluminiumion zu bestimmen, und zwar auf Grund der Fluoreszenz beim Zusatz von Morin.

8. Bei der Flockung eines Goldsols durch einige Salze von Leichtmetallen und organischen Basen ergaben sich die auch sonst bekannten Regelmässigkeiten: grosser Einfluss der Wertigkeit des Kations, stärker fällende Wirkung der organischen Kationen, als man es nach ihrer Wertigkeit erwarten sollte.

9. Punkt 3. und 4. sind eine gute Bestätigung der Adsorptionstheorie der Kolloidfällung. Vor allem folgt aus Punkt 4. und 5., dass für verschiedenwertige Kationen die Fällungswerte sehr weit auseinanderliegen müssen, so wie es die Erfahrung ergibt. Macht man auf Grund von Punkt 4. die Annahme, dass die Kationen der Leichtmetalle in äquimolarer Lösung streng gleich stark adsorbiert werden, so lassen sich die Fällungswerte auf Grund der Adsorptionsisotherme befriedigend vorausberechnen.

Leipzig, Phys.-chem. Institut.

Über heterogene Gleichgewichte zwischen metallischen und wässerigen Lösungen:

Die Einwirkung von flüssigen Amalgamen auf gemischte Salzlösungen (erste Mitteilung).

Die Reaktion $KHg_m + Na^{\cdot} \rightleftarrows K^{\cdot} + NaHg_n + (m - n) Hg$.

Von

George Mc Phail Smith.

(Eingegangen am 16. 3. 10.)

In einer frühern Arbeit[1]) ist gezeigt worden, dass in deren Quecksilberlösungen die Alkali-, bzw. Erdalkalimetalle in Form von Verbindungen von dem Typus $MeHg_n$, die nur ein Atom des amalgamierten Metalles im Molekül enthalten, in Quecksilber gelöst vorliegen. Ferner ist gezeigt worden, dass eine wässerige gemischte Lösung von Natrium- und Kaliumchlorid imstande ist, unter rascher Herstellung eines Gleichgewichtes auf Natrium-, bzw. Kaliumamalgam einzuwirken. Dasselbe wurde bei Natrium- und Rubidium-, bzw. Natrium- und Cäsiumamalgam und den entsprechenden gemischten Salzlösungen auch gefunden. In jedem Falle war hier eine durch das Lösungswasser hervorgerufene Wasserstoffentwicklung kaum zu bemerken; sie darf also im folgenden ganz und gar vernachlässigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird näheres über die erste der obigen Reaktionen berichtigt. In später zu erscheinenden Arbeiten werden sowohl verschiedene Salzmischungen, wie auch die Erdalkali- und andere Amalgame berücksichtigt werden.

Versuchsmethode[2]). — In den hier anzuführenden Versuchen wurde folgendes Verfahren benutzt:

Die ungefähr äquimolaren flüssigen Amalgame von Kalium und Natrium wurden in kleine Einschmelzflaschen eingefüllt, die alsdann

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **58**, 381 (1908).

[2]) Nachdem das zu benutzende Quecksilber durch die gewöhnlichen Methoden gereinigt worden, wurde es noch, unter vermindertem Druck, in einem Luftstrome destilliert. Die Salze wurden von Kahlbaum bezogen, und das Wasser wurde dadurch erhalten, dass das mit Schwefelsäure schwach angesäuerte destillierte Wasser des Laboratoriums in Glasgefässen wiederum destilliert wurde.

durch Ausziehen des Halsrohres zu einer längern Kapillare zugeschmolzen wurden. Die gewünschten Amalgammengen wurden später, je eins auf einmal, direkt aus den abgefeilten Kapillaren der zugeschmolzenen Gefässe, in die gemessenen Lösungsmengen gegossen, welche vorher in zugestöpselten Erlenmeyerschen Flaschen im Thermostat aufbewahrt worden waren. Die Flaschen wurden alsdann wieder in den Thermostat gestellt, und die Kapillaren der Einschmelzflaschen wurden sofort wieder zugeschmolzen. Nachdem die Reaktionsgemische im Thermostat genügende Zeit hindurch geschüttelt worden, wurden sie eins nach dem andern herausgenommen und wie folgt behandelt:

Die wässerige Salzlösung wurde zuerst dekantiert, und darauf wurde das Amalgam in das erste einer Reihe von fünf Bechergläsern, die je 50 ccm Wasser enthielten, gegossen. Das Waschwasser wurde schnell dekantiert, das Amalgam in das zweite Becherglas gegossen und so fort, bis es endlich in Becherglas Nr. 5 gekommen war. Das Waschwasser wurde auch hier noch dekantiert, worauf das Amalgam durch verdünnte Salzsäure zersetzt wurde. Das saure Extrakt wurde darauf analysiert. Nach diesem Verfahren wurde jedes Amalgam innerhalb einer Minute gründlich gewaschen, ohne dass dabei die Zusammensetzung verändert wäre. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1[1]).

Nr.	t^0	Zeit in Minut.	Molarkonzentrat. am Anfang und Volumen der gem. Salzlösung			Benutzte metallische Lösung	Gleichgew.-amalgam ergab		Im Amalgam war also enthalten		Äquivalentalkaligehalt
			($NaCl$)	(KCl)	Volumen		$NaCl + KCl$	K_2PtCl_6	K	Na	
1	24·0	40	1·00	0·50	100 ccm	50·5 g *K*-Amalg.	0·3485	0·2182	0·0350	0·1110	0·447 % *K*
2	24·0	40	1·00	0·50	100 „	50·7 g *Na*- „	0·3834	0·2034	0·0326	0·1265	0·290 % *Na*
3	24·0	40	0·50	1·00	100 „	50·0 g *K*- „	0·3593	0·5537	0·0888	0·0749	0·432 % *K*
4	24·0	40	0·50	1·00	100 „	50·0 g *Na*- „	0·4055	0·5540	0·0888	0·0929	0·290 % *Na*
5	24·2	40	1·00	0·25	100 „	50·1 g *K*- „	0·3324	0·1300	0·0208	0·1151	0·433 % *K*
6	24·2	40	1·00	0·25	100 „	50·6 g *Na*- „	0·3752	0·1131	0·0181	0·1340	0·289 % *Na*
7	24·2	40	0·25	1·00	100 „	50·3 g *K*- „	0·3482	0·7418	0·1190	0·0478	0·400 % *K*
8	24·2	40	0·25	1·00	100 „	50·2 g *Na*- „	0·4166	0·7838	0·1257	0·0697	0·287 % *Na*
9	24·1	50	0·50	0·50	100 „	50·1 g *K*- „	0·3345	0·3679	0·0590	0·0874	0·415 % *K*
10	24·1	50	0·50	0·50	100 „	50·9 g *Na*- „	0·3908	0·3577	0·0574	0·1108	0·289 % *Na*
11	24·	30	2·00	2·00	50 „	50 g *K*- „	0·3299	0·3173	0·0509	0·0918	—
12	24·	30	2·00	2·00	50 „	50 g *Na*- „	0·3166	0·2846	0·0456	0·0904	—
13	17·	30	2·00	2·00	50 „	50 g *Li*- „	0·0599	0·0540	0·0087	0·0171	—

[1]) Die letzten drei Versuche sind aus frühern Arbeiten entnommen (vgl. loc. cit.). Beim Versuch Nr. 13 (Amer. Chem. Journ. **37**, 17 (1907) wurde das alkoholische Filtrat von K_2PtCl_6 zur Trockene verdunstet, und der Rückstand spektralanalytisch auf Lithium geprüft; keine Spur wurde gefunden. Die in den ersten

Bei der umkehrbaren Reaktion[1]):

$$KHgm + Na^{\cdot} \rightleftarrows K^{\cdot} + NaHgn + (m-n)Hg,$$

war hier freies Quecksilber in genügender Menge vorhanden, dass man seine Konzentration als konstant betrachten dürfte; man bekommt also ein heterogenes Gleichgewicht zweiter Ordnung, und bezeichnet man mit $[KHgm]$, $[NaHgm]$, $[Na^{\cdot}]$, bzw. $[K^{\cdot}]$ die molaren Konzentrationen am Gleichgewichtszustande, so ist die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[KHgm] \times [Na^{\cdot}]}{[NaHgn] \times [K^{\cdot}]}.$$

Nun folgt, z. B. im Falle der 1. und 7. Versuche, dass:

$$\frac{\frac{0{\cdot}0350}{39{\cdot}10}[Na^{\cdot}]_1}{\frac{0{\cdot}1110}{23{\cdot}00}[K^{\cdot}]_1} = K = \frac{\frac{0{\cdot}1190}{39{\cdot}10}[Na^{\cdot}]_7}{\frac{0{\cdot}0478}{23{\cdot}00}[K^{\cdot}]_7};$$

woraus:

$$\frac{[Na^{\cdot}]_1}{[K^{\cdot}]_1} \Big| \frac{[Na^{\cdot}]_7}{[K^{\cdot}]_7} = 7{\cdot}90.$$

Indem man nun die Konzentrationsänderungen berücksichtigt, welche während der Reaktion vor sich gegangen sind, so erhält man bei den beiden Versuchen die molaren Verhältnisse:

$$\frac{(NaCl)_1}{(KCl)_1} \Big| \frac{(NaCl)_7}{(KCl)_7} = \frac{\frac{2{\cdot}3000 - 0{\cdot}1110}{2{\cdot}3000}}{\frac{1{\cdot}9550 + 0{\cdot}1887}{3{\cdot}9100}} \Big| \frac{\frac{0{\cdot}5750 - 0{\cdot}0478}{2{\cdot}3000}}{\frac{3{\cdot}9100 + 0{\cdot}0813}{3{\cdot}9100}} = 7{\cdot}73.$$

Aus der Gleichung $7{\cdot}90 =$ ca. $7{\cdot}73$ folgt annähernd, dass

$$\frac{[Na^{\cdot}]_1}{[K^{\cdot}]_1} : \frac{[Na^{\cdot}]_7}{[K^{\cdot}]_7} = \frac{(NaCl)_1}{(KCl)_1} : \frac{(NaCl)_7}{(KCl)_7};$$

d. h. **in gemischten Natrium- und Kaliumchloridlösungen sind diejenigen Verhältnisse, welche in den verschiedenen Lösungen zwischen den relativen Ionenkonzentrationen des Natriums und des Kaliums existieren, mit denjenigen identisch, welche in den entsprechenden Lösungen zwischen den relativen Molarenkonzentrationen der beiden Salze vorliegen.** Berechnet man also aus Tabelle 1 die Gleichgewichtskonstante, indem

10 Versuchen benutzten Lösungen enthielten in 250 ccm 14·6150 g $NaCl$ + 9·3200 g KCl, 7·3075 g $NaCl$ + 18·6400 g KCl, 14·6150 g $NaCl$ + 4·6600 g KCl, 3·6537 g $NaCl$ + 18·6400 g KCl, resp. 7·3075 g $NaCl$ + 9·3200 g KCl. Proben der Amalgame ergaben vorher bei der Analyse: $K = 0{\cdot}45$ % und $Na = 0{\cdot}29$ %.

[1]) Die Grössen von m und n sind für die in Quecksilber gelösten Verbindungen bisher unbekannt. (Vgl. Zeitschr. f. anorg. Chemie 58, 381.)

man jedesmal das Ionenkonzentrationsverhältnis durch das molare ersetzt, so erhält man die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 2 [1]).

Nr.	Anfangs-Amalgam	Molarenverhältnis am Gleichgewichtszustande [KHgm]:[NaHgn]	Am Gleichgewichtszustande (NaCl):(KCl)	Gesamt-Molarenkonz. der gemisch. Salzlösung (NaCl)+(KCl)	$\frac{[KHgm].[Na^{\cdot}]}{[NaHgn].[K^{\cdot}]} = K$
1	Kalium	15·64 : 84·36	0·9517 : 0·5482	1·50	0·322
2	Natrium	13·12 : 86·83	1·0083 : 0·4916	1·50	0·311
3	Kalium	41·08 : 58·92	0·4674 : 1·0325	1·50	0·316
4	Natrium	36·00 : 64·00	0·5227 : 0·9773	1·50	0·315
5	Kalium	9·03 : 90·97	0·9500 : 0·3000	1·25	0·314
9	Natrium	7·22 : 92·78	1·0046 : 0·2454	1·25	0·318
7	Kalium	59·42 : 40·58	0·2292 : 1·0207	1·25	0·329
8	Natrium	51·49 : 48·51	0·2821 : 0·9678	1·25	0·309
9	Kalium	28·43 : 71·57	0·4620 : 0·5380	1·00	0·342
10	Natrium	23·35 : 76·65	0·5147 : 0·4853	1·00	0·323
11	Kalium	24·61 : 75·39	1·9207 : 2·0798	4·00	0·302
12	Natrium	22·90 : 77·10	2·0233 : 1·9762	4·00	0·303
13	Lithium	23·05 : 76·95	2·0 : 2·0	4·00	0·292
				Mittel	$K = 0·315$

Es ist von Interesse, den obigen K-Wert mit denjenigen zu vergleichen, welche sich aus den Ergebnissen einer frühern Versuchsreihe [2]) über die Einwirkung von gemischten Natrium- und Rubidium-, bzw. Natrium- und Cäsiumchloridlösungen auf flüssigem Natrium- und Rubidium-, bzw. Natrium- und Cäsiumamalgam berechnen lassen. In beiden Fällen waren die gemischten Salzlösungen, jedem einzelnen der beiden vorhandenen Salze gemäss, doppelt molar. Man ist also hier wohl berechtigt, indem man die K-Werte berechnet, die minimalen Konzentrationskorrektionen zu vernachlässigen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Nr.	t^0	Zeit in Minut.	Anfangs-Amalgam	Molarenverhältnis am Gleichgewichtszustande [MeHgm]:[NaHgn]	Am Amfang und am Ende (NaCl):(MeCl)	$\frac{[MeHgm]}{[NaHgn]} = K$	Mittelwert
1	23	30	Rubidium	27·39 : 72·60	2·0 : 2·0	0·377	0·37
2	23	30	Natrium	26·35 : 73·64	2·0 : 2·0	0·358	
1	24	30	Cäsium	32·95 : 67·05	2·0 : 2·0	0·491	0·48
2	24	30	Natrium	32·44 : 67·55	2·0 : 2·0	0·480	

[1]) In bezug auf Versuche 11, 12 und 13 siehe die unter Tabelle 1 stehende Bemerkung. Die bei Versuch 9, bzw. 13 erhaltenen maximalen, bzw. minimalen K-Werte sind wahrscheinlich auf kleine Analysenfehler zurückzuführen.

[2]) Loc. cit.

Aus den vorangehenden Ergebnissen ersieht man, dass bei der Reaktion:

$$Me^{\cdot} + NaHg_n + (m-n)Hg \rightleftarrows MeHg_m + Na^{\cdot},$$

der K-Wert die Grösse 0·31, 0·37 oder 0·48 besitzt, je nachdem man Me durch K, Rb oder Cs ersetzt.

Frühere Untersuchungen über die elektrolytische Dissociation von Salzen haben zu dem Schluss geführt, dass bei irgend einer bestimmten Konzentration Salze von demselben Ionentypus annähernd zum gleichen Grade dissociiert sind. Ferner entsprechen das Leitvermögen und die Gefrierpunktserniedrigung eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion den unter der Annahme berechneten Werten, dass der Dissociationsgrad jedes Salzes derselbe ist, wie wenn es allein in solch einer äquivalenten Konzentration vorhanden wäre, dass die Konzentration seiner Ionen gleich der Summe der äquivalenten Konzentrationen aller in dem Gemisch vorhandenen positiven oder negativen Ionen ist[1]). Im Falle eines Gemisches von Natrium- und Kaliumchlorid also erhält man hieraus das Verhältnis:

$$\frac{[Na^{\cdot}]}{[K^{\cdot}]} = \frac{\alpha_1(NaCl)}{\alpha_2(KCl)} = \frac{(NaCl)}{(KCl)}.$$

Wie man ersieht, bietet die vorliegende Arbeit eine merkwürdige, durch eine selbständige Methode gelieferte Konfirmation der obigen Schlüsse an. Ferner zeigt sie, dass auch bei konzentrierten Salzlösungen jene Schlüsse gültig sind.

[1]) Vgl. A. A. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 634 (1905). Versuche über das Leitvermögen von Gemischen, welche dieses Prinzip bis zu einer Konzentration von wenigstens $^1/_2$-norm. innerhalb der kleinen Versuchsfehler bestätigen, sind u. a. mit 8 Paaren von Salzen mit zwei einwertigen Ionen gemacht worden.

Urbana, Illinois
Chem. Laboratorium der Universität von Illinois.

Zur Thermodynamik des Isopentans[1].

Von

Günther Vogel.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 10.)

Inhalt:

I. Teil (Einleitung).

Zusammenhang der vorliegenden Untersuchung mit der Zustandsgleichung von Reinganum.

Im Jahre 1898 hat M. Reinganum[2]) an den Daten des Isopentans eine Zustandsgleichung aufgestellt, deren theoretische Grundlage den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildet, und die wir im folgenden daher kurz wiedergeben wollen.

Die Clausiussche Gleichung für Massenpunkte in stationärer Bewegung, die sogenannte Virialgleichung, können wir sowohl auf die Atome wie auf die Moleküle einer Flüssigkeit anwenden. Im ersten Falle lautet sie:

$$\sum \frac{\mu}{2} w^2 = {}^3/_2\, pv + {}^1/_2 \sum l \,.\, g(l). \tag{1}$$

In dieser Gleichung steht auf der linken Seite, wenn μ die Masse und w die Geschwindigkeit der Atome bedeutet, die Summe der lebendigen Kräfte aller Atome; die rechte Seite setzt sich zusammen aus

[1]) Dissertation der Universität Freiburg i. B., 1910.

[2]) M. Reinganum, Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung. Dissertation Göttingen 1899.

dem Virial des äussern Druckes, wo p den Druck und v das Volumen der Flüssigkeit bedeutet, und dem Virial der Kräfte zwischen allen Atomen, mögen dieselben nun Bestandteile ein- und desselben Moleküles sein oder nicht. l ist der Abstand der Schwerpunkte der Atome, $g(l)$ die zwischen ihnen in Richtung der Verbindungslinie wirkende Kraft.

Die Virialgleichung für die Moleküle der Flüssigkeit können wir ganz analog schreiben:

$$\sum \frac{mc^2}{2} = {}^3\!/_2\, p \cdot v + {}^1\!/_2 \sum r \cdot f(r). \qquad (2)$$

Hier bedeutet m die Masse und c die Geschwindigkeit des Moleküles. Die linke Seite der Gleichung, die die Summe der lebendigen Kräfte darstellt, bezieht sich nur auf die lebendige Kraft der Schwerpunktsbewegung der Moleküle. Das Virial des äussern Druckes behält seine frühere Bedeutung, im zweiten Glied der rechten Seite dagegen, dem Virial der innern Kräfte, bedeutet r den Schwerpunktsabstand der Moleküle voneinander und $f(r)$ die in Richtung der Verbindungslinien der Schwerpunkte der Moleküle wirkenden Kräfte.

Die linken Seiten beider Gleichungen sind unabhängig vom Volumen, solange die Gesamtzahl der Freiheitsgrade des Systems sich durch isotherme Kompression des Ganzen nicht ändert. Eine solche Änderung — etwa Abnahme — der Zahl der Freiheitsgrade mit isothermer Kompression ist aber — wenn überhaupt[1]) — nur denkbar durch Eintritt tiefgehender Umsetzungen. Bei normalen Flüssigkeiten, d. h. solchen, bei denen der chemische Gleichgewichtszustand vom Volumen unabhängig ist, muss daher die linke Seite von Gleichung (1) und (2) unabhängig vom Volumen angenommen werden. Nach dem Obigen beeinflusst physikalische Polymerisation — wenn wir darunter eine losere gegenseitige Bindung von Molekülen verstehen — die Unabhängigkeit der lebendigen Kraft vom Volumen in Gleichung (1) nicht, und ebenfalls nicht in Gleichung (2). Dies geht daraus hervor, dass selbst bei loserer chemischer Verbindung, wie bei den dissociationsfähigen Molekülen des Chlors, Broms und Jods aus der Grösse der spezifischen Wärme des Gaszustandes folgt, die Zahl der Freiheitsgrade im Verhältnis zum einatomigen Zustand erhalten bleibt. Will man nun nicht gerade unter physikalischer Polymerisation die Verdichtungen um die einzelnen Moleküle infolge der Molekularanziehung verstehen, so liegt für normale Körper kein Grund vor, überhaupt Polymerisation anzu-

---

[1]) Die bisherige statistische Mechanik sieht solche Änderung der Zahl der Freiheitsgrade überhaupt nicht vor.

nehmen. Wir können also unbedenklich die in (1) und (2) auftretende lebendige Kraft unabhängig vom Volumen setzen[1]).

Wir zerlegen nun in (1) die lebendige Kraft in diejenige der Schwerpunkte der Moleküle und die relativ zu diesen Schwerpunkten; analog zerlegen wir das Virial der Kräfte in das Virial zwischen den Atomen verschiedener Moleküle und dasjenige, welches im Innern eines jeden Moleküles herrscht. Das erste ersetzen wir durch das Virial der Schwerpunkte der Moleküle. Dann sehen wir, dass Gleichung (2) bereits in (1) enthalten ist. Durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen voneinander gewinnen wir den Satz: Das Virial der Kräfte zwischen den Atomen ein- und desselben Moleküles ist ebenfalls unabhängig vom Volumen; damit ist auch die räumliche Ausdehnung und mittlere Konfiguration des Moleküles bei konstanter Temperatur vom Volumen unabhängig. Wir können daher auch Gleichung (2) so benutzen, als seien die Moleküle bei konstanter Temperatur unveränderliche Systeme, und demgemäss wird auch ihre molekulare Kraftfunktion $f(r)$ unabhängig vom Volumen[2]). Wir können uns daher auf Gleichung (2) beschränken. Die Grösse des Gliedes $\sum \frac{mc^2}{2}$ in Gleichung (2) ergibt sich nun in bekannter Weise unmittelbar aus dem verdünnten Gaszustand, da für denselben das Virial aller Kräfte zwischen den Molekülen $^1/_2\, \Sigma r \,.\, f(r)$ neben den beiden andern Gliedern ververschwindet. Es wird dann:

$$\sum \frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2}\,\frac{RT}{M},$$

wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und M das Molekulargewicht, ausgedrückt in Gramm, bedeutet.

Angesichts der Eigenschaften der verdünnten Gase, sowie der Kondensationserscheinungen und anderer Eigenschaften der dichtern Gase und endlich angesichts des Verhaltens der Flüssigkeiten ist es nun eine beinahe notwendige Vorstellung, dass die Moleküle in relativ grossen Entfernungen gar keine Kräfte ausser der Newtonschen Anziehung, in geringen Entfernungen im Mittel eine Anziehungskraft und in sehr kleinen Entfernungen (zum mindesten als Ausdruck der Raum-

[1]) In völlig strenger Weise hat dies Reinganum nachgewiesen in den beiden Arbeiten: „Über die molekulare Anziehung in schwach komprimierten Gasen, Arch. Néerlandaises, Jubelband für H. A. Lorentz, 574 (1900)“ und: „Zur Theorie der Zustandsgleichung schwach komprimierter Gase, Ann. d. Physik [4] **6**, 533 (1901).

[2]) Damit wird natürlich nicht ausgeschlossen, dass in gewissen Fällen die Molekülsysteme zusammentreten können.

erfüllung) eine Abstossungskraft aufeinander ausüben. Demgemäss können wir das Virial der innern Kräfte in zwei Teile zerlegen, nämlich in ein Virial der Anziehungskräfte für grössere Entfernungen r und in eins für Abstossungskräfte für kleinere r. Streng genommen bleibt auch bei grossen Entfernungen noch die Gravitationskraft zwischen den Molekülen übrig; wir brauchen aber das Anziehungsgesetz nicht so zu wählen, dass es für grössere Entfernungen in das Gravitationsgesetz übergeht. Denn die aus letzterem folgenden Kräfte sind viel zu klein, um die Molekularwirkung zu erklären. Vielmehr ist für letztere von Reinganum eine wahrscheinlichere Erklärung in der Wirkung von Bipolen gefunden.

Wir erhalten also, indem wir mit $f_1(r)$ die Anziehungskräfte und mit $f_2(r)$ die Abstossungskräfte bezeichnen:

$$^3/_2 \frac{RT}{M} = {}^3/_2 pv + {}^1/_2 \sum r f_1(r) + {}^1/_2 \sum r f_2(r). \qquad (3)$$

Bis hierhin stimmt die Grundlage mit derjenigen von van der Waals überein. Im folgenden betrachten wir zunächst den Weg, den van der Waals eingeschlagen hat, sodann den von Reinganum betretenen.

Über das Virial der Anziehungs- und Abstossungkräfte hat van der Waals folgende einfache Annahmen gemacht: Die Anziehung der Moleküle soll so langsam mit der Entfernung abnehmen, dass ein Molekül im Innern einer Flüssigkeit keine Kraft nach irgend einer Richtung erfährt, da die von den umgebenden Molekülen auf dasselbe ausgeübten „Waalsschen Kohäsionskräfte" infolge ihrer gleichmässigen Wirkung nach allen Richtungen sich gegenseitig aufheben. Nur bei den Molekülen in der Begrenzung der Flüssigkeit, d. h. bei denen, deren molekulare Wirkungssphäre über die Grenzen der Flüssigkeit hinausragt, treten Anziehungskräfte auf, deren Resultierende als ein nach innen gerichteter Zug wirkt. Das Virial der Anziehungskräfte erhält daher genau wie das des äussern Druckes die Form $^3/_2 P_i . v$, wenn mit P_i der nach innen wirkende Zug pro Flächeneinheit bezeichnet wird. Es ist leicht zu sehen, das dieses Virial bei konstantem Volumen unabhängig von der Temperatur sein muss, sofern man die Anziehungskräfte der Moleküle als nicht mit der Temperatur veränderlich betrachtet. Dagegen folgt aus der Annahme von van der Waals für die Volumenabhängigkeit des innern Druckes als strenges Gesetz $\frac{a}{v^2}$, wo a eine die Flüssigkeit charakterisierende Konstante darstellt.

Über die bei geringen Entfernungen wirkenden Abstossungskräfte macht van der Waals die der Annahme bei Anziehungskräften ent-

gegengesetzte Voraussetzung, dass sie nämlich äusserst rasch mit gering werdender Entfernung zunehmen, und zwar so rasch, dass man die Moleküle in ihrer Abstossungswirkung als undeformierbare elastische Kugeln betrachten kann. Vermöge der Hypothese über die Anziehungskräfte bewegen sich nun diese Kugeln im Innern der Flüssigkeit so, als wirkten überhaupt keine Anziehungskräfte auf dieselben. Die Stosszahl wächst daher bei konstantem Volumen proportional der molekularen Geschwindigkeit, d. h. proportional $\sqrt{T}$, während das Virial der Abstossungskräfte proportional T zunimmt. Dieses Virial wird dann gleich $-{}^3/_2 \frac{RT}{M} \frac{b}{v-b}$, wobei b das vierfache wirkliche Volumen der Moleküle bedeutet. Aber b ist schon bei van der Waals nur für grosse Volumina konstant, für kleiner werdende Volumina dagegen eine abnehmende Funktion des Volumens. Durch Einsetzen der genannten Grössen in Gleichung (3) erhält man nach van der Waals (als erste Annäherung):

$$ {}^3/_2 \frac{RT}{M} = {}^3/_2 pv + {}^3/_2 \frac{a}{v^2} \cdot v - {}^3/_2 \frac{RT}{M} \cdot \frac{b}{v-b}, \tag{4} $$

oder:

$$ \frac{RT}{M(v-b)} = p + \frac{a}{v^2}, \tag{4a} $$

während, wenn man b genauer als Volumfunktion behandelt, zu schreiben ist[1]):

$$ p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{Mv}\left(1 + \frac{b}{v} + {}^5/_8 \frac{b^2}{v^2} + 0{\cdot}2869 \frac{b^3}{v^3} + \cdots\right). \tag{5} $$

Hierin sind die Zahlenwerte der höhern Glieder schon eingetragen, soweit sie bisher schon theoretisch ermittelt sind.

Wenden wir uns nun zu den Einwänden, die man gegen die Grundlagen der Theorie von van der Waals machen kann, und damit auch zu der Theorie von Reinganum.

Lassen wir die Attraktionskräfte auch noch so langsam mit der Entfernung abnehmen — sagen wir z. B., dass sie bis zu einer Entfernung gleich dem zwanzigfachen Molekulardurchmesser durchaus konstant bleiben und dann erst abnehmen sollen —, so lässt sich doch immer eine Verdünnung des Gases denken, bei der die Annahme, dass sich die Kräfte auf ein Molekül im Innern eines Gases gegenseitig aufheben, nicht mehr gilt. Ein Molekül eines so schwach komprimierten Gases wird vielmehr bald keine, bald aber eine sehr erhebliche Kraft von andern sich nähernden Molekülen erfahren. Wir müssen daher annehmen, dass das Virial der Anziehungskräfte im Innern der Flüssig-

[1]) L. Boltzmann, On the characteristic equation of van der Waals; Amsterdamer Akademie der Wissenschaften, April 1899.

keit sich nicht ganz weghebt und nur zum Teil durch den in der Grenzfläche wirkenden innern Zug ersetzt werden kann, dass vielmehr im Innern der Flüssigkeit ein grosser Teil des Virials der Anziehungskräfte zustande kommt. Dieser Teil kann aber nicht unabhängig von der Temperatur sein, da die Grösse der gegenseitigen Ablenkungen der Moleküle und daher die Dichteverteilung im Innern von ihrer mittlern Geschwindigkeit abhängt. Mit wachsender Molekulargeschwindigkeit bewegen sich nun die Moleküle immer mehr so, als seien keine Ablenkungen durch die Anziehungskräfte vorhanden. Mit steigender Temperatur nähert sich daher die Verteilung im Innern und daher auch das Virial der Anziehungskräfte dem Wert, der bei gegenseitiger Kompensation der Kräfte im Innern gelten würde. Auch bei Verdichtung des Gases muss sich das Virial der Anziehungskräfte der durch die van der Waalssche Theorie gegebenen Form nähern, da durch dieselbe eine erhöhte Kompensation der Kräfte im Innern stattfindet. Bei dem oben angeführten Beispiel über das molekulare Anziehungsgesetz könnte man wohl annehmen, dass bei Flüssigkeitsdichten die Kompensation im Innern vollständig ist und daher der Ausdruck für den Waalsschen Kohäsionsdruck streng gilt. Aber es ist ganz unwahrscheinlich, dass die Molekularkräfte so langsam mit der Entfernung abnehmen. Das van der Waalssche Gesetz charakterisiert im besten Falle einen Grenzzustand, dem sich eine Flüssigkeit mit wachsender Dichte wie wachsender Temperatur nähert, den sie aber niemals vollkommen erreicht. Somit gilt für das zweite Glied der rechten Seite in (4) nicht der einfache Ausdruck $\frac{3}{2} \frac{a}{v^2} \cdot v$, wo a eine Konstante darstellt, sondern ein viel komplizierterer Ausdruck. Wollen wir die Form des van der Waalsschen Ausdruckes beibehalten, so müssen wir a als eine Volumen- und Temperaturfunktion auffassen, die mit wachsender Dichte und wachsender Temperatur abnimmt, dagegen für sehr grosse Volumina, für sehr hohe Temperaturen und sehr kleine Volumina zu Konstanten verschiedener Grösse konvergiert. Die Temperaturabnahme muss für die grössten Volumina am grössten sein, da nach obigem die Volumenabhängigkeit mit steigender Temperatur immer mehr verschwinden soll. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich für grosse Volumina für beliebige Anziehungsgesetze theoretisch ermitteln[1]). Es sei erwähnt, dass jedoch in der rein theoretischen Behandlung der fortschreitenden Kompensation der Kräfte mit wachsender Verdichtung ein Problem von ausserordentlicher Schwierigkeit vorliegt, dessen Lösung natur-

[1]) M. Reinganum, Ann. d. Physik 1901, loc. cit.

gemäss auch von der Art der Wirkungskräfte abhängt. Auf welche Weise Reinganum dies von ihm aufgestellte Problem empirisch gelöst hat, werden wir sogleich betrachten, nachdem wir noch das Virial der Abstossungskräfte näher geprüft haben.

Zunächst ist zu untersuchen, ob wir die Vorstellung von van der Waals, das Virial der Abstossungkräfte wie den Stoss glatter elastischer Kugeln zu behandeln, beibehalten können. Bekanntlich hat Maxwell, um den Temperaturkoeffizienten der Reibung zu erkären, Abstossungskräfte umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung eingeführt. Diese Hypothese gibt aber für die schwer kondensierbaren Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff usw. wieder zu grosse Temperaturkoeffizienten, und Sutherland wie Reinganum haben gezeigt, dass man für dieses Phänomen mit momentanen elastischen Stosswirkungen auskommt, sofern man nur die Anziehungswirkungen vor den Stössen auch noch berücksichtigt. Ebenso sprechen die neuern Beobachtungen und Berechnungen von K. Rappenecker[1]) dafür, dass man den Molekülen für die Berechnung der Gastheorie ein wirkliches, mit der Temperatur nur wenig veränderliches Volumen zuschreiben darf, mit andern Worten, dass es gerechtfertigt ist, die Undurchdringungsfähigkeit der Moleküle durch den Stoss elastischer Kugeln zu ersetzen.

Aus diesen Gründen behält Reinganum die elastischen Stösse der van der Waalsschen Theorie bei, kommt aber für das Virial der Abstossungskräfte zu einem andern Resultat. Nach der van der Waalsschen Theorie bleibt ja die Stosszahl im Innern des Gases proportional $\sqrt{T}$, da alle Anziehungskräfte der elastischen Kugeln sich gegenseitig aufheben. Heben sich aber die Anziehungskräfte im Innern nicht auf, so wird die Stosszahl vermöge der Anziehungskräfte vermehrt, und das Virial der Stösse in gleichem Verhältnis vergrössert, da ja nach den Regeln der statistischen Mechanik die mittlere Wirkung jedes Stosses dieselbe bleibt. Ist die Temperatur sehr hoch, so fallen die gegenseitigen Ablenkungen fort, und wir erhalten wieder das Resultat der Kugeln ohne Anziehungskräfte. Ebenso muss sich mit wachsender Dichte ein Teil der Anziehungen im Innern kompensieren, so dass wir dann eine Annäherung an die Bedingungen der van der Waalsschen Theorie erhalten. Wir kommen also zu dem Schluss: Das vierte Glied der Gleichung (3), das Virial der Abstossungskräfte, ist nicht unabhängig vom dritten Glied (dem Virial der Anziehungs-

[1]) K. Rappenecker, Über die Reibungskoeffizienten von Dämpfen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Dissertation, Freiburg i. B. 1909. — Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 695 (1910).

kräfte), und eine völlig getrennte Behandlung beider Glieder ist nicht möglich. Eine streng theoretische Aufstellung der Zustandsgleichung hat bisher nur bei verhältnismässig verdünnten Gasen Erfolg gehabt, für welche Kompensationen der Kräfte im Innern noch nicht in Betracht kommen[1]); für alle grössern Dichten ist man auf einen mehr empirischen Weg angewiesen. Dieser Weg, den Reinganum in seiner „Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung" beschritten hat, soll nunmehr erörtert werden.

Die potentielle Energie eines Punktsystemes auf sich selbst, zu denen wir nach dem Vorhergehenden auch die Molekularsysteme rechnen können, ist gegeben durch:

$$-\tfrac{1}{2}\Sigma\varphi(r), \tag{6}$$

wo $\varphi(r)$ die Potentialfunktion bedeutet, oder wenn wir wieder in das Potential der Anziehungs- und Abstossungskräfte zerlegen, durch:

$$-\tfrac{1}{2}(\Sigma\varphi_1(r)+\Sigma\varphi_2(r)). \tag{6a}$$

Der negative Differentialquotient von $\varphi(r)$ nach r gibt $f(r)$. Die potentielle Energie der elastischen momentanen Abstossungskräfte ist Null, da diese Summe nur für einen unendlich kleinen Bereich von r, nämlich für die dem Molekulardurchmesser unendlich nahe Umgebung zu bilden ist. Dieses Glied ist daher gegen das Potential der Anziehungskräfte, welches Summierungen über endliche Volumina enthält, zu vernachlässigen. (In der kinetischen Theorie wird ja schon längst für die Berechnung angenommen, dass elastische Stösse keine Änderung der potentiellen Energie verursachen. Sollte aber doch die Abstossungskraft über endliche Volumina verteilt sein, so begehen wir einen kleinen Fehler, der nur unter Umständen, nämlich bei sehr kleinen molekularen Anziehungskräften und gleichzeitig sehr starken Kompressionen, wie das für Wasserstoff bei den höchsten von Amagat verwendeten Drucken der Fall ist, wesentlich werden kann. Im allgemeinen werden wir jedoch bei der Aufstellung des Potentials nur die Anziehungskräfte zu berücksichtigen brauchen, können also $\Sigma\varphi_2(r)$ vernachlässigen.) Bezeichnen wir mit $U_{v,T}$ die potentielle Energie bei bestimmtem Volumen und bestimmter Temperatur, dann erhalten wir aus (6a) für konstante Temperatur:

$$U_{\infty,T}-U_{v,T}=-\tfrac{1}{2}\Sigma\varphi_1(r). \tag{7}$$

Links steht der Unterschied der potentiellen Energie bei unendlich grossem Volumen und dem Volumen v des Gases oder der Flüssigkeit. Die Gleichung bezieht sich nur auf konstante Temperatur, da ja $\varphi_1(r)$ auch infolge der Veränderlichkeit der Dichteverteilung im Innern von

[1]) Loc. cit., S. 4.

der Temperatur abhängt. Da nun, wie am Anfange dargelegt ist, die kinetische Energie unabhängig vom Volumen ist, so bedeutet die linke Seite auch die Differenz der Gesamtenergie der Flüssigkeit zwischen unendlich grossem und dem betrachteten endlichen Volumen v, eine Grösse, die wir als totale innere Ausdehnungswärme bezeichnen wollen. Sehen wir, wie wir diese Grösse, die wir kalorisch messen oder thermodynamisch berechnen können, in Beziehung zum Virial der Anziehungskräfte bringen können.

Stellen wir uns zunächst auf den Standpunkt der Kompensation der Kräfte im Innern, so gibt van der Waals in seiner „Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes" 2. Aufl. S. 29ff. eine Berechnung der potentiellen Energie der Flüssigkeit[1]), also auch der totalen innern Ausdehnungswärme. Er erhält für diesen Fall das einfache Resultat:

$$-{}^1/_2 \sum \varphi_1(r) = U_{\infty,T} - U_{v,T} = {}^2/_3 \cdot {}^1/_2 \sum r \cdot f_1(r) = P_i \cdot v = \frac{a}{v}, \qquad (8)$$

oder die negative totale Ausdehnungswärme ist gleich $^2/_3$ mal dem Virial der Anziehungskräfte. Somit haben wir in der Ausdehnungswärme ein Mittel, um — bei Kompensation der Kräfte im Innern — das Virial der Anziehungskräfte für sich allein zu bestimmen und durch Einsetzen in (4) das Virial der elastischen Kräfte zu erhalten. Da nach van der Waals:

$$P_i \cdot v = \frac{a}{v}$$

wird, so folgt aus seiner Betrachtung:

$$U_{\infty,T} - U_{v,T} = \frac{a}{v}, \qquad (9)$$

was auch die thermodynamische Rechnung mit Hilfe der Zustandsgleichung bestätigt. Denn für $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ geht das Integral $\int\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)dv$ über in $U_{\infty,T} - U_{v,T} = \frac{a}{v}$. Zweifellos gibt nun diese Methode auch dann wenigstens annäherungsweise das Virial der innern Kräfte, wenn die Kompensation der Waalsschen Kohäsionskräfte eine nur teilweise ist. In gewissen Fällen gibt aber die Beziehung (9) stets den wahren Wert des Potentials, ganz unabhängig davon, ob die Kräfte im Innern sich aufheben oder nicht, nämlich dann, wenn das Anziehungsgesetz der Moleküle so beschaffen ist, dass die Beziehung (8) nicht nur für die Summe, sondern auch für jedes einzelne Molekül ohne Rücksicht auf die Grösse von r erfüllt ist, d. h. wenn allgemein:

[1]) Van der Waals, Continuität 2. Aufl., Leipzig 1899, S. 29–34.

$$- \varphi_1(r) = \frac{\partial f_1(r)}{\partial r} = \frac{1}{3} r \cdot f_1(r)$$

oder:

$$f_1(r) = - \frac{k}{r^4} \tag{10}$$

ist, wenn k eine willkürliche Konstante bedeutet[1]). Ziehen sich also die Moleküle umgekehrt mit der vierten Potenz der Entfernung an, so ist ohne weiteres — auch ohne völlige Kompensation der Kräfte im Innern — das Virial der Kräfte durch $^3/_2$mal der totalen innern Ausdehnungswärme gegeben. Dieses Gesetz, das von einigen Autoren angenommen wurde[2]), hat aber seine Schwierigkeiten; es bildet nämlich das Grenzgesetz, für das noch gerade die potentielle Energie eines Grammes der Flüssigkeit von der Gesamtmenge abhängt, was für endliche Flüssigkeitsmengen nicht der Fall sein darf.

Ein anderes Kraftgesetz, das unser gewünschtes Resultat genau wiedergibt, erhalten wir auf Grund folgender Vorstellung der Molekularkräfte.

Wir nehmen an, auf jedem Moleküle befinde sich eine endliche Anzahl positiver und negativer Ladungen, die an feste Punkte gebunden sind; diese stellen dann eine Möglichkeit zur Erklärung der Molekularkräfte dar[3]). Das auf die Schwerpunkte bezogene Wirkungsgesetz ist zwar sehr kompliziert, aber das Verhältnis von innerer totaler Ausdehnungswärme zu Virial der Kräfte bleibt genau $^2/_3$[4]).

Die von Reinganum aufgestellte und als solche auch ausdrückdrücklich hervorgehobene Hypothese, auch für Nichtkompensation der Kräfte im Innern der Flüssigkeit, das Verhältnis von Potential zu Virial genau zu 2 : 3 anzunehmen, wird durch diese später von ihm gefundene Auffassung sehr gestützt. Damit gewinnen wir aber für die Zustandsgleichung folgende Form:

$$p + \frac{U_{\infty,(T)} - U_{v,(T)}}{v} = \frac{RT}{v} + \frac{1}{3} \sum r f_2(r) . \tag{11}$$

Da links empirisch bestimmbare Grössen stehen (Druck, Volumen und

---

[1]) M. Reinganum, Arch. Néerl., loc. cit.

[2]) Vgl. z. B. Sutherland, Phil. Mag. [5] **35**, 211 und **36**, 150 (1893); ferner Goebel, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 471; **49**, 129 (1904). Ausführlichere Betrachtungen über diese Arbeiten finden sich bei Kuenen, Die Zustandsgleichung, Braunschweig 1907, S. 185ff.

[3]) M. Reinganum, Über die Theorie der Zustandsgleichung und der innern Reibung der Gase. Physikalische Zeitschrift **2**, 241.

[4]) J. D. van der Waals jr., Over dewet der moleculaire attractie bij electrische duppelpunten. Kon. Akad. Astemdam 1908. Vgl. besonders die „Nachschrift" vom November 1908.

totale innere Ausdehnungswärme), lässt sich auch das Virial der elastischen Kräfte rechts als Funktion von Volumen und Temperatur empirisch berechnen. Daran nun, ob die Volumen- und Temperaturabhängigkeit der beiden Kraftviriale qualitativ mit den Forderungen übereinstimmt, die wir infolge der Nichtkompensation der Kräfte an diese Grösse stellen mussten, lässt sich dann wieder sehen, ob die Grundlage der ganzen Theorie gerechtfertigt ist oder nicht.

Für das zweite Glied der linken Seite fand Reinganum an Isopentan den Ausdruck:

$$\frac{a}{v^2} \cdot e^{\frac{k_1\left[(v - 2{,}\beta)^3 + 12{\cdot}2\,\frac{\beta^4}{v}\right]}{T v^3}}, \tag{12}$$

der in der Tat wenigstens bis zu einer gewissen Dichte den oben gestellten Anforderungen ganz entspricht. Für sehr hohe Temperaturen wird nämlich derselbe für alle Volumina gleich $\frac{a}{v^2}$, (wo a eine Konstante ist). Für tiefere Temperaturen und sehr grosse Volumina geht der Ausdruck über in $\frac{a}{v^2} e^{\frac{k_1}{T}}$, ist also grösser als bei sehr hoher Temperatur und nimmt mit wachsender Temperatur ab. Mit wachsender Dichte endlich nimmt der Exponent wegen des ersten Gliedes im Zähler zunächst ab, und zwar, im Einklang mit der Theorie, bis über die kritische Dichte. Dann nimmt er jedoch, was von der Theorie nicht vorausgesehen wird, wegen des zweiten Gliedes in der eckigen Klammer wieder zu, während das erste unwesentlich wird. Nun dient das zweite Glied von (12) ja hauptsächlich zur Darstellung des Energieinhaltes längs der Sättigungskurve der Flüssigkeit, für die sich aber Volumen und Temperatur gleichzeitig ändert, also eine eindeutige Bestimmung des Volumen- und Temperatureinflusses nicht ausführbar war. Wir werden sehen, dass die beträchtliche Zunahme des Zählers von (12) bei sehr grosser Dichte einer Unvollkommenheit der Formel (12) entspringt und in Wirklichkeit die Forderung der Reinganumschen Theorie, dass nämlich der Zähler mit wachsender Dichte stets abnimmt, viel besser erfüllt ist, als aus seinem empirischen Ausdruck hervorgeht. Trotzdem werden, wie Reinganum S. 107 bis 109 zeigt, die innern Verdampfungswärmen verschiedener Flüssigkeiten und ihre Änderung mit der Temperatur durch Formel (12) vorzüglich wiedergegeben, so dass dieselbe als empirische Formel für die innere Verdampfungswärme doch gut zu benutzen ist. Durch Einsetzen von (12) in (11) erhält man nun prinzipiell die Möglichkeit, das Virial der Abstossungskräfte für eine Reihe von Temperaturen und

Volumina zu finden, und Reinganum findet als besten empirischen Ausdruck desselben:

$$\tfrac{1}{2}\sum r f_2(r) = \tfrac{3}{2}\frac{RT}{M}\left[\frac{v^4}{\left\{v-\beta e^{\frac{k_2\left[(v-2\beta)^3+3{\cdot}34\cdot\frac{\beta^4}{v}\right]}{v^3 T}}\right\}^4}-1\right]. \quad (13)$$

Auch dieser Ausdruck erfüllt, wie man leicht sieht, mindestens qualitativ die Bedingungen, die man an denselben auf Grund der Theorie stellen muss. Für sehr hohe Temperaturen ist er nämlich proportional der absoluten Temperatur, da die Exponentialgrösse im Nenner 1 wird. In diesem Falle geht daher die Klammer, wenn wir $4\beta = b$ setzen, über in:

$$\frac{v^4}{(v-\beta)^4} - 1 = \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\cdot\frac{b^2}{v^2} + 0{\cdot}3125\cdot\frac{b^3}{v^3} + \frac{35}{256}\cdot\frac{b^4}{v^4} + \cdots, \quad (14)$$

eine Gleichung, die bis zu Gliedern zweiter Ordnung mit dem auf S. 433 gegebenen Ausdruck genau und bis zu Gliedern dritter Ordnung noch angenähert übereinstimmt. [Die durch die linke Seite von (14) gegebene Zusammenfassung stammt von G. Jäger[1]) und besagt: das Virial der Stosskräfte (und der Druck) wird unendlich, wenn das Volumen gleich dem wahren Volumen der Moleküle wird, was offenbar zu einem zu kleinen Grenzvolumen führt. Nähere Betrachtung darüber siehe bei Reinganum, Dissertation loc. cit. S. 57.]

Gleichung (13) gibt entsprechend der Nichtkompensation der Kräfte für jede Temperatur, solange sie endlich bleibt, ein grösseres Stossvirial als (14). Für sehr grosse Volumina ergibt sich bei Reihenentwicklung $b\,.\,e^{\frac{k_2}{T}}$, ein Resultat, das streng theoretisch hergeleitet werden kann[2]). Schwierigkeiten bei der rein theoretischen Behandlung treten erst dann auf, wenn einerseits in (14) schon Glieder höherer Ordnung in Frage kommen, anderseits durch die Verdichtung die Kompensation der Kräfte im Innern immer mehr eintritt. Dieser Einfluss der Kompensation zeigt sich empirisch in (13) durch den Faktor von $\frac{k_2}{T}$. Es nimmt nämlich $\frac{\left[(v-2\beta)^3 + \frac{3{\cdot}34\,\beta^4}{v}\right]}{v^3}$ bis in die Nähe des kritischen Volumens ab, wie es theoretisch der Fall sein soll. Dann aber macht sich wieder

[1]) G. Jäger, Wien. Ber. **105**, 15 (1896). Über eine andere Form der Volumfunktion vgl. z. B. Boltzmann und Mache, Annalen der Physik und Chemie **68**, 350 und 351 (1899).

[2]) Loc. cit. S. 4 und 5.

ein zunehmender Einfluss durch das zweite Glied des Zählers geltend, das ein Hilfsglied darstellt und von der Theorie nicht vorausgesehen wird. Dieses zweite Glied dürfte in diesem Fall in folgendem Umstand seinen Grund haben. Es wird in (14) der Druck, wie schon erwähnt, erst bei einem zu kleinen Volumen unendlich gross; denn er müsste bei dem Volumen unendlich gross werden, bei dem die Moleküle am dichtesten lagern, und dieses Volumen ist bei Kugeln um das 1·35fache grösser als das Volumen β. Dieser Umstand macht sich nun bei der empirischen Auswertung des Stossvirials so geltend, dass β bei kleinem Volumen wieder zunimmt, ein Einfluss, der in (13) der Einfachheit halber in das Exponentialglied verlegt wurde. Diese reine Volumkorrektion enthält T als Divisor, was nicht der Fall sein sollte. Daher sind auch hier in Analogie zum Virial der innern Kräfte die Forderungen der Reinganumschen Theorie in Wirklichkeit vollkommner erfüllt als es Formel (13) aussagt. Setzen wir die Gleichungen (12) und (13) in die Virialgleichung (11) ein, so erhalten wir die Zustandsgleichung in der Form von Reinganum:

$$\left\{p + \frac{a.e^{-\frac{k_1\left[(v-2\beta)^3 + 12{\cdot}2\frac{\beta^4}{v}\right]}{Tv}}}{v^2}\right\} \cdot \frac{\left\{v - \beta.e^{\frac{k_2\left[(v-2\beta)^3 + \frac{3{\cdot}34\beta^4}{v}\right]}{T.v^3}}\right\}^4}{v^3} = \frac{RT}{M}. \quad (15)$$

Hier sind absichtlich die Konstanten k_1 und k_2 noch nicht durch die Reinganumschen Ausdrücke $\frac{0{\cdot}0345\,a\,M}{\beta.R}$ und $\frac{0{\cdot}0726.a.M}{\beta.R}$ ersetzt, um frei zu lassen, dass mit der obigen Zustandsgleichung die Gültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustände noch nicht notwendig verknüpft ist[1]). Diese Gleichung von Reinganum stellt nun das Verhalten einer Substanz gegenüber Druck-, Volumen- und Temperaturänderungen weit besser dar als andere bekannte Zustandsgleichungen. Namentlich werden die Feinheiten im Verhalten von $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$ durch dieselbe und damit auch der Gang der spezifischen Wärme mit dem Volumen qualitativ richtig wiedergegeben, was keine andere Zustandsgleichung leistet. Anderseits haben wir aber gesehen, dass dem Ausdruck von Reinganum noch gewisse Unvollkommenheiten anhaften. Man kann nun auf folgende Weise weiter vordringen.

Man kann:

1. die beiden Ausdrücke für das Potential der Anziehungskräfte

---

[1]) Vgl. darüber W. Nernst, Göttinger Nachrichten 1906.

und das Virial der Stosskräfte noch besser rein empirisch mit der Erfahrung in Übereinstimmung zu bringen suchen und dabei auch versuchen, sie möglichst zu vereinfachen;

2. kann man nach Möglichkeit ganz ohne Hypothesen, auch ohne bestimmte Annahmen über das Verhältnis von Virial zu Potential der Anziehungskräfte, vorgehen. Man kann dann nachträglich prüfen, ob die so erhaltenen Resultate mit den Grundzügen der oben skizzierten Theorie vereinbar sind. Da dieser Weg unabhängig von jeder Theorie ist, trägt er auch am meisten zur Klärung des bisherigen experimentellen Materials bei und kann daher als Vorarbeit für die Aufnahme des ersten Weges dienen.

Von jenen beiden Möglichkeiten, die Theorie der Zustandsgleichung weiter auszubauen, ist daher in dieser Arbeit nach der zweiten verfahren worden. Die empirischen Funktionen, zu denen wir kommen, sind rein nach thermodynamischen Gesichtspunkten gewählt, ohne Rücksicht auf Formen, welche die kinetische Theorie nahelegt. Die Formeln sind zum Teil etwas kompliziert, bleiben aber bei thermodynamischen Anwendungen übersichtlich, was ja durch ihren Aufbau nach thermodynamischen Prinzipien sich erklärt.

Bevor wir zu unserem eigentlichen Gegenstand übergehen, knüpfen wir der Vollständigkeit halber noch folgende Bemerkung an die Reinganumsche Zustandsgleichung an. Wir können dieselbe [vgl. (10) und (11)] schreiben:

$$p + \frac{\int_v^\infty \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv}{v} = RT.F(v, T).$$

wobei wir mit $F(v, T)$ die Funktion bezeichnen, die für sehr grosse Volumina in $\frac{1}{v}$ übergeht. Bilden wir nun etwa die innere Ausdehnungswärme von v bis ∞, so ist dieselbe einerseits durch den Zähler des Bruchs auf der linken Seite gegeben; wenn wir also die dort stehende empirische Funktion wirklich einsetzen, drückt sie sich durch einen verhältnismässig einfachen Ausdruck aus. Kümmern wir uns aber nicht um die physikalische Bedeutung des zweiten Gliedes der linken Seite, so haben wir, nachdem wir uns die algebraische Funktion eingesetzt denken, mit der ganzen Gleichung $\int_v^\infty \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv$ zu bilden. Wir erhalten dann

für dieselbe Grösse einen kompliziertern Ausdruck als vorher, der nur dann gleich dem nach der ersten Weise erhaltenen ist, wenn sich gewisse Glieder fortheben, d. h. wenn gewisse Bedingungen zwischen der Temperaturabhängigkeit des innern Drucks und des Stossvirials erfüllt sind. Diese Bedingungen müssen aber ganz unabhängig von irgend einer physikalischen Bedeutung des Gliedes des innern Drucks innerhalb der Fehlergrenzen der ganzen Darstellung ohne weiteres erfüllt sein, wenn man dafür Sorge getragen hat, dass $F(v, T)$ so gewählt ist, dass der Druck-, Volumen- und Temperaturzusammenhang richtig wiedergegeben wird. Nach diesem Grundsatz sind aber die Funktionen der Reinganumschen Gleichung gewählt. Dass jedoch die besagten Glieder in algebraisch durchaus glatter Weise sich wegheben sollen, ist eine Forderung, die nur entweder bei ganz rein thermodynamischem oder ganz rein theoretischem Aufbau der Funktionen erfüllbar ist, und bildet keinesfalls einen prinzipiellen Einwand gegen die Gleichung von Reinganum.

II. Teil.

Ergänzungen des vorhandenen experimentellen Materials.

A. Literatur.

An experimentellen Untersuchungen über das Isopentan liegen bisher hauptsächlich die Untersuchungen von S. Young und C. Dieterici vor. Young[1]) hat die Zustandsgrössen, Druck, Volumen und Temperatur des Isopentans, in einem sehr grossen Bereiche ausserordentlich genau untersucht. Seine Untersuchungen liegen in dem grossen Temperaturintervall von -30 bis $+280^0$ und erstrecken sich in Bruchteilen der kritischen Daten etwa auf folgende Gebiete: in bezug auf die Temperatur von 0·527 bis 1·2, in bezug auf das Volumen von 0·3666 bis 938·0 und endlich in bezug auf den Druck vom 0·00234 bis zum 2·24 fachen des kritischen Druckes. Kaum eine andere Substanz, deren Siedepunkt zwischen 0 und 100° liegt, ist in einem so wichtigen Gebiete mit solcher Sorgfalt und in solchem Umfange von ein- und demselben Beobachter untersucht worden, und es ist daher erklärlich, dass seine Resultate schon öfter theoretischen Untersuchungen zugrunde gelegt wurden.

---

[1]) S. Young, Proc. of the Phys. Soc. London, 1894—95, 602. Übersetzt von R. Luther: S. Young, Die thermischen Eigenschaften des Isopentans; Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 193 (1899).

Von besonderer Wichtigkeit war die von Young aus seinem Material festgestellte gesetzmässige Änderung des Pressungskoeffizienten $\frac{\partial p}{\partial T}$ mit der Temperatur und mit dem Volumen. Da nun diese Abhängigkeit von $\frac{\partial p}{\partial T}$ von Volumen und Temperatur für die spezifische Wärme der Flüssigkeit ausserordentliche Bedeutung hat, so unternahm es Dieterici, die spezifischen Wärmen für Isopentan auch direkt zu bestimmen[1]). Er führte eine Untersuchung über die spezifische Wärme von Isopentan für die Sättigungskurve von 0° bis zur kritischem Temperatur 187·8° für Flüssigkeit und Dampf aus und gab ferner einige Daten etwas oberhalb der kritischen Temperatur.

Dass die Resultate von Young und Dieterici qualitativ gut übereinstimmen, hat bereits Reinganum[2]) gezeigt. Jedoch legen die kalorischen Arbeiten Dietericis einige experimentelle Ergänzungen nahe. — Es dürfte z. B. von Interesse sein, die Verdampfungswärme des Isopentans auch direkt experimentell zu bestimmen. Denn oft genug begegnet man ihr in theoretischen Ausführungen, und auch den spezifischen Wärmen von Dieterici liegt sie berechnet zugrunde. Ferner sind zwar von Dieterici die spezifischen Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit für Isopentan entlang der ganzen Dampfdruckkurve bestimmt, aber infolge der von ihm angewandten Methode sind auch bei tiefen Temperaturen und kleinen Drucken erhebliche Ungenauigkeiten möglich, wo gerade einfachere kalorimetrische Methoden verwendbar sind. So ist von theoretischem Interesse die Frage, ob und wieviel die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für die Flüssigkeit Cv_{fl} bei gewöhnlicher Temperatur grösser ist als die für den Dampf Cv_{ϑ}. Es erschien daher notwendig, für die theoretischen Berechnungen das experimentelle Material noch zu erweitern, durch Bestimmung von Verdampfungswärmen, spezifischen Wärmen des Dampfes und spezifischen Wärmen der Flüssigkeit. Für die ersten beiden Bestimmungen stellte mir Herr Prof. Dr. Trautz in liebenswürdigster Weise seine Apparate zur Verfügung, die er für entsprechende Messungen an Sulfurylchlorid konstruiert hatte. Ich sage ihm hierfür an dieser Stelle herzlichsten Dank.

---

[1]) Spezifische Wärme der Kohlensäure und des Isopentans. Ann. d. Physik [4] 12, 154 (1903).

[2]) Über Energie und spezifische Wärme in der Nähe der kritischen Temperatur. Ann. d. Physik [4] 18, 1088 ff. (1905).

B. Bestimmung der Verdampfungswärme.

Die Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme beruhte auf der Messung der Kondensationswärme im Wasserkalorimeter. Die Substanz wurde in einem Siedekolben zum Sieden erhitzt, der Dampf in einem Schlangenrohr, das in einen Kolben endete, innerhalb des Kalorimeters verdichtet und die dabei an das Kalorimeterwasser abgegebene Wärmemenge gemessen.

Im einzelnen war die Versuchsanordnung (vgl. Fig. 1) folgende[1]: Der Siedekolben A sass zur Erzielung möglichst konstanter Temperatur auf einem Wasserbade, das mit kleiner, in ein Asbestgehäuse eingeschlossener Flamme geheizt wurde. Ausserdem war in den Kolben

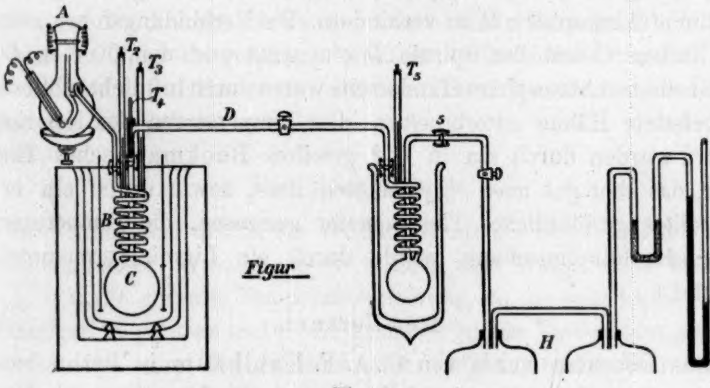


Fig. 1.

luftdicht ein elektrischer Siedeerleichterer eingeführt. Ferner befand sich im Siedekolben noch ein Tropfenfänger. An das Siedegefäss schloss sich mittels Schliff eine Glasspirale B an, die in einem Kolben C endete. Glasspirale und Kolben befanden sich im Kalorimetergefäss, das mit Wasser beschickt war. Das Kalorimeter war wie folgt zusammengesetzt: Zwei innen versilberte, durch Korkschneiden getrennte Bechergläser standen, ebenfalls auf Korkschneiden, in einem dritten Becherglase, und dieses wiederum stand in einem mit Kieselgur gefüllten, aussen mit Stanniol beklebten Holzkasten; zugedeckt war das Kalorimeter durch einen mit Stanniol beklebten, mit kreisrunder Öffnung versehenen Holzdeckel. Diese Öffnung, die zum Hineinbringen der Apparatteile diente, wurde während des Versuches durch drei Lagen stanniolbeklebter Pappkartons, die durch isolierende Luftschichten von-

[1]) Näheres über die Apparatur siehe bei **Trautz**: Beiträge zur Thermodynamik des Sulfurylchloridgleichgewichts. Zeitschr. f. Elektrochemie 20, 275 (1908).

einander getrennt waren und nur die notwendigsten Aussparungen für die hineinragenden Thermometer, Verbindungsröhren und Rührer enthielten, verschlossen. — Der im Kalorimeter befindliche Kondensationskolben *C* stand weiter mit einer künstlichen Atmosphäre *H* von etwa 120 Liter Inhalt in Verbindung, die aus zwei grossen, mit etwas konzentrierter Schwefelsäure beschickten Säureballons bestanden. Der Druck wurde durch ein Quecksilbermanometer gemessen, das durch ein mit Ätzkali gefülltes U-Rohr vor der Einwirkung etwa eindringenden Dampfes geschützt war. Zwischen Kalorimeter und künstlicher Atmosphäre war ein zweiter Kondensationskolben mit Glasspirale eingeschaltet, der im Dewarbecher in Kohlensäuretoluolmischung stand. Derselbe diente dazu, das Eindringen des etwa im Kolben *C* nicht kondensierten Dampfes in die künstliche Atmosphäre *H* zu verhindern. Die Verbindungsrohre zwischen dem Kolben *C* und der Spirale *D* einerseits und dem Kolben *D* und der künstlichen Atmosphäre *H* anderseits waren durch luftdicht schliessende, gut gefettete Hähne unterbrochen. Die Temperaturen des Kalorimeterwassers wurden durch ein in $^1/_{50}{}^0$ geteiltes Beckmannsches Thermometer, das aber gut noch $^1/_{100}{}^0$ ablesen liess, sowie durch ein in $^1/_{10}{}^0$ eingeteiltes gewöhnliches Thermometer gemessen, die Temperatur der Kohlensäuretoluolmischung wurde durch ein Ligrointhermometer beobachtet.

Der Versuch.

Das Isopentan wurde von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und vor dem Versuch auf seinen Siedepunkt hin, der zwischen 27 und 28° lag, geprüft. Der Versuch zerfiel in drei Teile: die Vorperiode, den eigentlichen Versuch und die Nachperiode. Vor- und Nachperiode hatten eine Dauer von etwa je 20 Minuten und dienten zur Ermittlung des durch Strahlung hervorgerufenen Temperaturganges im Kalorimeter vor und nach dem eigentlichen Versuch. Nach Schluss der Vorperiode wurden die Hähne geöffnet; infolge des nun im ganzen Apparat herrschenden Unterdruckes begann das Isopentan sofort zu sieden. Nun wurde, um das Sieden dauernd zu erhalten, der Bunsenbrenner angezündet und der elektrische Siedeerleichterer mit 4 Volt gespeist. Das Isopentan siedete sehr gleichmässig; auch blieb während des ganzen Versuches infolge der weiten Verbindungsrohre der Druck äusserst konstant. Durch das Einstellen der Heizung mit Schluss des eigentlichen Versuches wurde das Sieden fast momentan unterbrochen. Während des ganzen Versuches wurde der Rührer, der durch eine getrennt aufgestellte Turbine getrieben wurde, mit konstanter Geschwindigkeit hin und her bewegt. Sämtliche Thermometer wurden von Minute zu Minute

abgelesen. Die Angaben des in $^1/_{10}{}^0$ eingeteilten Thermometers wurden durch Vergleichung mit einem Normalthermometer korrigiert.

Sofort nach Beendigung des Versuches wurde die im Kolben C kondensierte Menge sorgfältig gewogen; ausserdem wurde die verdampfte Menge noch zur Kontrolle durch Wägung des Kolbens A bestimmt. Der Kolben D zeigte keine nennenswerte Menge Substanz. Ferner wurde durch genaue Wägung vor und nach dem Versuch die im Kalorimeter enthaltene Wassermenge bestimmt, zu der noch die Wasserwerte der in das Wasser hineinragenden Apparatteile hinzuaddiert wurden. Diese Wasserwerte des Kalorimetergefässes, des Rührers und der beiden Thermometer wurden aus den Gewichtsverhältnissen berechnet. Die durch die Kondensation des Isopentandampfes hervorgerufene Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers wurde unter Berücksichtigung der Vor- und Nachperiode graphisch ermittelt. Die Siedetemperatur T des Isopentans wurde für den entsprechenden Druck jeweils aus der Dampfdruckkurve interpoliert.

Die Berechnung.

Bezeichnet man mit m die verdampfte Menge Isopentan, mit w das Kalorimeterwasser vermehrt um die Summe aller Wasserwerte, ist ferner $\tau = t_2 - t_1$ die gesamte Temperaturerhöhung, c_{fl} die spezifische Wärme des flüssigen Isopentans und L die gesuchte latente Verdampfungswärme, dann ist die vom Kalorimeterwasser aufgenommene Wärmemenge $w.(t_2 - t_1)$ gleich der Verdampfungswärme $m.L$ vermehrt um die durch Abkühlung des kondensierten Isopentans bis zur Endtemperatur des Kalorimeterwassers frei gewordenen Wärmemenge $m.(T - t_2)c_{fl}$. Die bei den beiden Versuchen erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Danach sind die für die molekulare Verdampfungswärme $M.L$ gefundenen Werte 1. $ML = 6368$ kal. 2. $ML = 6427$ kal. Der Mittelwert hieraus ist $\boldsymbol{ML = 6397}$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 19{\cdot}88$.

Tabelle 1.

Verdampfungswärme.

	w	m	τ	t	T	L	ML
I.	1456·6 g	38·3 g	2·41	6·68	12·8°	88·334 kal.	6368 kal.
II.	1485	35·75	2·1	6·99	13·0	89·148 kal.	6427 kal.
						Mittelwert	$\overline{ML}$ 6397·5 kal.

t bedeutet die mittlere Kalorimetertemperatur.

Diese Werte stehen nun in sehr guter Übereinstimmung mit denen,

die sich aus der Clausius-Clapeyronschen Formel ergeben. Nach dieser ist:

$$ML = T\frac{\partial p}{\partial T}(v_\vartheta - v_{fl}).$$

Nehmen wir an, dass das spezifische Volumen der Flüssigkeit v_{fl} gegen des Dampfes v_ϑ vernachlässigt werden kann, und dass dann angenähert das ideale Gasgesetz gilt, so erhalten wir in bekannter Weise:

$$ML = \frac{RT^2}{p}\frac{\partial p}{\partial T},$$

oder:

$$ML = 2{\cdot}3026 . RT^2 \frac{\partial \log p}{\partial T}.$$

R ist hier die molekulare Gaskonstante in kalorischem Mass gleich 1·985 (Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 2. Aufl., S. 588), T die absolute Temperatur und p der Dampfdruck, der aus den Tabellen von Young (siehe oben) zu entnehmen ist. Der nach dieser Formel berechnete Wert ist $ML = 6325$ kal.; ein Vergleich mit dem experimentellen Wert ergibt, dass die Ungenauigkeiten geringer als 2% sind.

Die thermodynamische Gleichung führt also zu Werten, die mit den Beobachtungen hinreichend übereinstimmen. Es ist daher hiermit gezeigt, dass die verschiedenen bisherigen Anwendungen der Clausius-Clapeyronschen Gleichung auf Isopentan, die auf der Youngschen Dampfdruckkurve beruhen, gerechtfertigt sind.

C. Bestimmung der spezifischen Wärme bei konstantem Druck c_p für dampfförmiges Isopentan.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme c_p beruhte auf der Messung des Wärmeüberschusses, den der in einer Glasspirale überhitzte Dampf an das Kalorimeterwasser beim Durchleiten abgibt. Die Apparatur war bis auf wenige Teile dieselbe wie bei der Bestimmung der Verdampfungswärme (siehe Fig. 1 und 2).

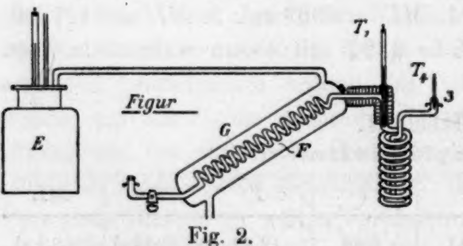


Fig. 2.

An Stelle des Kondensationsgefässes im Kalorimeter trat eine unaufgewickelt etwa 2 m lange, spiralförmig gewundene Glasröhre, deren einer Schliff mit der Verbindungsbrücke D verbunden war. Das andere Ende dieser Spirale stand mit der Überhitzungs- und Vorheizungsspirale F durch eine rechtwinklig umgebogene Glasröhre in fester

Verbindung, in die zur Beobachtung der Eintrittstemperatur ein Thermometer T_1 luftdicht eingelassen war. Auch im Schliff 3 befand sich zur Messung der Austrittstemperatur ein kleines, luftdicht eingesetztes Thermometer T_4. Die etwa 4 m lange Überhitzungsspirale endete in einen Schliff, auf den der Schliff des Siedekolbens A genau passte. Zwischen dem Siedekolben A und der Überhitzungsspirale F befand sich noch ein Hahn. Die Überhitzungsspirale war mit einem Heizmantel G umgeben, der von dem abseits aufgestellten, mit Thermometer und Steigrohr versehenen Kessel E mit Heizdampf gespeist wurde. — Schlauchverbindungen wurden, da bei einem Teil der Versuche mit Anilindampf überhitzt wurde, nach Möglichkeit vermieden. — Bei dieser Art von Heizung wurde aber das Verbindungsstück zwischen Überhitzungs- und Kalorimeterspirale nicht mit geheizt. Um nun eine Abkühlung des überhitzten Dampfes vor dem Eintritt in das Kalorimeterwasser zu verhindern, wurde dieses Verbindungsstück mit einer doppelten Bleirohrwicklung umgeben, die Zwischenräume zur Vermeidung von Luftströmungen mit Stanniol ausgestopft und das Ganze noch dick mit Watte und Mullbinden umwickelt. Die Bleirohrwicklung wurde direkt von dem Kessel E gespeist. Der Heizmantel G und das Verbindungsstück zwischen G und dem Kessel E wurden ebenfalls dick mit Watte und Mullbinden umgeben. Im übrigen war der Apparat derselbe wie bei der Bestimmung der Verdampfungswärme. Ein besonderer Vorteil des von Herrn Professor Trautz zusammengestellten Apparates ist darin zu suchen, dass alle Teile aus Glas hergestellt sind, daher eine sehr geringe Wärmeleitung haben, und der Apparat für nahezu alle Substanzen zu gebrauchen ist. Die Bleirohrwicklung, die bis auf 1·5 cm an den Wasserspiegel des Kalorimeters heranreichte, beeinflusste den Temperaturgang des Kalorimeters, der durch die Vor- und Nachperiode eliminiert wurde, nicht sehr erheblich.

Die Versuche.

Zunächst wurde die spezifische Wärme des Äthers bestimmt, um aus dem Vergleich dieser Werte mit den von E. Wiedemann bestimmten, auf die Genauigkeit des Absolutwertes, sowie auch des Temperaturkoeffizienten, schliessen zu können. Der Äther war von E. Merck aus Darmstadt bezogen als Aether puriss. pro analysi; vor den einzelnen Versuchen wurde er mehrfach über Natrium destilliert. Das Isopentan stammte wieder von C. A. F. Kahlbaum und war auf seinen Siedepunkt hin geprüft. Zunächst wurde die Heizflüssigkeit im Kessel E zum Sieden gebracht und dann so lange gewartet, bis der Heizmantel

G und die Bleirohrwicklung die Temperatur der Heizflüssigkeit angenommen hatten. — Als Heizflüssigkeit wurde Wasser (Versuch 1 und 2 mit Äther und Versuch 1—3 mit Isopentan) und Anilin (Versuch 3 und 4 mit Äther und Versuch 4—7 mit Isopentan) benutzt. — Erst nachdem alles gut geheizt war, begann die Vorperiode. Vor- und Nachperiode dauerten je $^1/_2$ Stunde, der eigentliche Versuch 20 Minuten bis $^1/_2$ Stunde. Die Thermometer T_1, T_2, T_3 und T_4 wurden alle Minuten abgelesen. Während des ganzen Versuches wurde gut gerührt. Die Eintrittstemperatur des Dampfes blieb während des Versuches nicht ganz konstant, sondern schwankte innerhalb eines Grades hin und her, je nach der Durchleitungsgeschwindigkeit. Es wurde aus den Einzelbeobachtungen das Mittel genommen. Das Thermometer T_4 zeigte dieselbe Temperatur wie das Kalorimeterwasser, d. h. der überhitzte Dampf hatte seinen ganzen Wärmeüberschuss an das Kalorimeter abgegeben. Mit Äther wurden im ganzen 4 Versuche, mit Isopentan 7 Versuche gemacht.

Die Berechnung.

Bedeutet wieder m die verdampfte Menge Substanz, w die Menge des Kalorimeterwassers vermehrt um die Summe aller Wasserwerte, τ die unter Berücksichtigung der Vor- und Nachperiode graphisch ermittelte Temperaturerhöhung; bedeutet ferner T die Eintrittstemperatur des Dampfes und Θ die Austrittstemperatur, die als das Mittel von Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeterwassers gemessen wurde, dann ist:

$$m \cdot c_p \cdot (T - \Theta) = w \cdot \tau .$$

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Daten vereinigen die Tabellen 2 und 3. Für Äther erhält man aus Versuch 1 und 2 den Mittelwert $\overline{c_p} = 0{\cdot}40457$ bei $58{\cdot}15^0$ als Mittelwert aus $20{\cdot}76$ und $95{\cdot}55^0$, und aus Versuch 3 und 4 den Wert $\overline{c_p} = 0{\cdot}42315$ bei $99{\cdot}31^0$ als Mittelwert aus $22{\cdot}56$ und $176{\cdot}06^0$. Für Isopentan ergeben sich die Werte $\overline{c_p} = 0{\cdot}4404$ bei 58^0 als Mittelwert von $22{\cdot}57$ bis $93{\cdot}94^0$, sowie $\overline{c_p} = 0{\cdot}4515$ bei $100{\cdot}75^0$ als Mittelwert von $24{\cdot}45$ und $176{\cdot}8^0$.

Um ein Mass für die Genauigkeit unserer Versuche zu bekommen, berechnen wir die entsprechenden c_p-Werte aus den Wiedemannschen Beobachtungen. Nach E. Wiedemann[1]) gilt für Äther $c_p = 0{\cdot}3725 + 0{\cdot}000854 \, . \, t$; hieraus berechnet sich c_p bei $58{\cdot}15^0$ zu $0{\cdot}4220$ und c_p bei $99{\cdot}3^0$ zu $0{\cdot}4572$. Diese Werte sind also grösser als die unserigen.

[1]) Wied. Ann. 2, 195 (1877).

Tabelle 2.

Spezifische Wärme c_p für Ätherdampf.

	w	m	τ	T	Θ	c_p	Mittelwert $\bar{c}_p$	Mittlere Temperatur
I.	1351	84·5	1·9254	96·97	19·59	0·39783	0·40457	58·15°
II.	1341	73·4	1·6255	94·12	21·92	0·4113		
III.	1507	39·2	1·7485	177·94	21·67	0·43014	0·42315	99·31
IV.	1506	33·56	1·3972	174·18	23·45	0·41616		

Tabelle 3.

Spezifische Wärme c_p für Isopentandampf.

	w	m	τ	T	Θ	c_p	Mittelwert $\bar{c}_p$	Mittlere Temperatur
I.	1408	66·17	1·512	93·57°	21·24°	0·4448	0·4404	58°
II.	1407	82·76	1·845	94·16	23·18	0·4419		
III.	1403	98·97	2·19	94·09	22·72	0·435		
IV.	1385	33·75	1·617	166·75	22·66	0·4605	0·4515	100·75
V.	1383	33·3	1·714	182·88	25·59	0·4542		
VI.	1382	29·3	1·41	177·42	27·4	0·4438		
VII.	1493	36·1	1·71	180·17	22·14	0·4476		

Da nun der von uns benutzte Apparat nicht besonders zur Bestimmung von Temperaturkoeffizienten geprüft und eingerichtet war, so legen wir die Wiedemannschen Werte zur Berechnung von Korrektionen zugrunde. Da ferner die bei etwa denselben Temperaturen liegenden spezifischen Wärmen von Äther und Isopentan nahe beeinander liegen, so korrigieren wir auch die Isopentanwerte in demselben Verhältnis. Man erhält dann für Isopentan die Werte:

$$c_p = 0{\cdot}4593 \text{ bei } 58^0 \text{ und } 0{\cdot}4881 \text{ bei } 100{\cdot}75^0.$$

Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten setzen wir jetzt $c_p = a + b \,.\, t$, wo t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet; wir nehmen also c_p als lineare Temperaturfunktion an. a und b sind konstante Zahlengrössen. Der Mittelwert c_p zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 ist dann $\bar{c}_p = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c_p dt = a + \frac{b}{2}(t_2 + t_1)$.

Für Isopentan erhalten wir nun:

$$\underline{c_p = 0{\cdot}4202 + 0{\cdot}000674 \,.\, t.}$$

Diese Relation werden wir auf S. 26 zur Berechnung der Grösse $c_{v_{fl}} - c_{v_g}$, sowie zur angenäherten Berechnung von c_v für den verdünnten Dampf der kritischen Temperatur benutzen.

D. Bestimmung der spezifischen Wärme des flüssigen Isopentans.

Die Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme c_{fl} des flüssigen Isopentans beruht auf der Vergleichung dieser Grösse mit der spezifischen Wärme c_{fl} des flüssigen Benzols nach einer elektrischen Vergleichsmethode.

Zwei etwa 250 ccm fassende Glaskolben wurden — der eine mit Benzol[1]), der andere mit Isopentan[1]) — vollkommen gefüllt und mit einem mit Zaponlack bestrichenen Gummistopfen luftdicht verschlossen. Durch den Gummistopfen führten luftdicht zwei Kupferdrähte hindurch, an deren untere Enden ein Stück Konstantandraht von ungefähr 16 Ohm Widerstand angelötet war (vgl. Fig. 3). Ausserdem enthielt der Gummistopfen eine Durchbohrung, durch die beim Schliessen des Gefässes ein Überschuss von Flüssigkeit austreten konnte; während des Versuches war diese Öffnung durch einen kleinen Glasstab verschlossen. Die Messung der Temperaturerhöhung geschah nicht durch Thermometer, sondern, nach dem Vorgang von H. Schlesinger auf Grund eines Vorschlages von W. Nernst, durch die eigene Ausdehnung der Flüssigkeit[2]). Zu diesem Zwecke war an beide Kolben ungefähr an der Stelle grösster Ausbauchung je eine Kapillarröhre von gleichem innern Durchmesser (etwa 0·15 mm) und 30 cm Länge angeschmolzen. Die Temperaturerhöhung wurde an einer in Zentimeter eingeteilten, an der Röhre fest angebrachten Skala abgelesen. Der Flüssigkeitsstand in der Thermometerröhre konnte durch geringes Hineinschieben oder Herausziehen des Glasstäbchens reguliert werden. Den zur Erwärmung notwendigen Strom, der an einem Ampèremeter abgelesen wurde, lieferte eine Akkumulatorenbatterie. Zum Schutz gegen äussere Wärmestrahlung standen beide Kolben auf Korkschneiden in je einem Becherglase, die innen mit Stanniol beklebt waren. Das Widerstandsverhältnis der Konstantandrähte wurde durch besondere Versuche mit der Wheatstoneschen Brücke bestimmt. Die Kapillarröhren wurden durch einen hindurchgeschickten Quecksilberfaden geeicht.

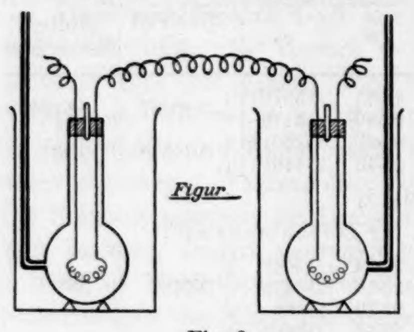


Fig. 3.

Der Versuch.

Der Temperatureinfluss der Umgebung war, wie Vor- und Nachperiode zeigten, sehr regelmässig und im Verhältnis zur gesamten Tem-

[1]) Das Benzol (frei von Thiophen) und das Isopentan waren von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

[2]) Vgl. darüber: H. Schlesinger, Die spezifische Wärme von Lösungen. Physik. Zeitschr. [6] **10**, 210.

peraturerhöhung sehr gering. Die Zeitdauer der einzelnen Versuche lag zwischen einer Minute und sechs Minuten, die Stärke des hindurchgeschickten Stromes zwischen 0·22 und 0·37 Ampère. Die Steigung der Flüssigkeit wurde alle halben Minuten abgelesen; sie betrug während eines Versuches durchschnittlich 4 bis 6 cm. Wegen des tiefen Siedepunktes von Isopentan wurde während dieser Versuche die Zimmertemperatur auf 8° gehalten. Es wurden im ganzen 30 Versuche gemacht; bei Versuch XXI bis XXX war das Widerstandsverhältnis der Konstantandrähte etwas geändert.

Die Berechnung.

Es bedeutet c_{fl} die spezifische Wärme der Flüssigkeit, m die Menge Substanz, w die Summe aller Wasserwerte, R den Widerstand des Konstantandrahtes in Ohm, τ die Temperaturerhöhung und α den Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit, und zwar beziehen sich diese Grössen auf Isopentan, während die mit einem Strich versehenen Buchstaben c'_{fl}, m', w', R', τ' und α' sich auf die entsprechenden Grössen des Benzols beziehen. Es berechnet sich dann c_{fl} für Isopentan nach der Formel:

$$c_{fl} = \frac{1}{m} \cdot \left[(m' . c'_{fl} + w') \frac{\tau'}{\tau} \cdot \frac{\alpha}{\alpha'} \cdot \frac{R}{R'} - w \right].$$

Es beträgt für die in Frage kommende Temperatur das Ausdehnungsverhältnis:

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = 1{\cdot}295$$

$$c'_{fl} = 0{\cdot}39195$$

nach Schiff (Landolt und Börnstein, Tabellen). Einige Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des Wasserwertes. Da die Widerstandsspirale sich in der Mitte der Flüssigkeit befand, und die meisten Versuche nur zwei bis drei Minuten währten, so war nicht anzunehmen, dass der Glaskolben durch die Wärmeströmung in der Flüssigkeit in erheblichem Masse getroffen wurde. Schlesinger setzte gar keinen Wasserwert in Rechnung. Jedenfalls ist nicht der ganze Wasserwert in Rechnung zu setzen. Nun findet man, wenn man sich einmal die spezifische Wärme c_{fl} des Isopentans ohne jede Berücksichtigung der Wasserwerte berechnet, dann unter Hinzunahme des gesamten Wasserwertes, den man als Produkt aus der Masse der vom Kalorimeterwasser benetzten Teile und ihrer spezifischen Wärme erhält, dass der Unterschied dieser beiden Werte für c_{fl} 2% nicht übersteigt, meist sogar kleiner ist. Es wurde daher für die spezifische Wärme des flüssigen Isopentans das Mittel aus denjenigen Werten angenommen, die man aus

der Berechnung mit sowie ohne Berücksichtigung der ganzen Wasserwerte erhält. Diese Werte dürften aus dem oben angeführten Grunde den wirklichen Werten am nächsten kommen. Bei den Versuchen XXI bis XXX waren die Versuchsbedingungen, wie konstante Aussentemperatur und vollkommen luftdichter Verschluss, besonders gut erfüllt; sie weisen daher auch die geringsten Schwankungen auf. Die Versuche wurden in drei Versuchsreihen zu je zehn Versuchen eingeteilt. Es sind hier nur die Mittelwerte und ihre wahrscheinlichen Fehler angegeben.

Tabelle 4.

Der Mittelwert aus Versuch	I bis X ist	$c_{fl} = 0{\cdot}5294, \pm 0{\cdot}00315,$
„ „ „ „	XI „ XX	$c_{fl} = 0{\cdot}5241, \pm 0{\cdot}0064,$
„ „ „ „	XXI „ XXX	$c_{fl} = 0{\cdot}5257, \pm 0{\cdot}00255.$

Der Mittelwert aus diesen drei Werten berechnet sich zu:

$$\underline{c_{fl} = 0{\cdot}5266, \pm 0{\cdot}00106}$$

bei etwa 8°. Dieser Wert stimmt mit dem aus den Daten von Dieterici[1]) interpolierten Werte $c_{fl} = 0{\cdot}516$ bei 10° ziemlich gut überein.

Von Interesse ist für uns besonders die Grösse $c_{v_{fl}} - c_{v_\vartheta}$, wo c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet. $c_{v_{fl}}$ erhält man aus der Beziehung $c_{v_{fl}} = c_{p_{fl}} - T\,\frac{\partial p}{\partial T}\cdot\frac{\partial v}{\partial T}$ oder, wenn man $\frac{\partial p}{\partial T}$ und $\frac{\partial v}{\partial T}$ den Tabellen von Young entnimmt, $c_{v_{fl}} = 0{\cdot}5266 - 0{\cdot}1224 = 0{\cdot}4042$ bei etwa 10°. Bei dieser Temperatur ergibt sich c_{p_ϑ} zu $0{\cdot}4202 + 0{\cdot}000674 \,.\, 10 = 0{\cdot}4267$. Beachtet man nun, dass $c_{v_\vartheta} = c_{p_\vartheta} - \frac{R}{M} = c_{p_\vartheta} - 0{\cdot}02754$ ist, dann erhält man $c_{v_\vartheta} = 0{\cdot}3994$. Es ist also bei 10° hiernach:

$$c_{v_{fl}} - c_{v_\vartheta} = 0{\cdot}0048,$$

also nur etwa 1% der Einzelwerte, doch wird je nach der Grösse der Beobachtungsfehler diese Differenz auch bis 4% betragen können. $c_{v_{fl}}$ ergibt sich etwas grösser als c_{v_ϑ}.

III. Theoretischer Teil.

A. Historisches.

Wir beginnen mit einer historischen Darstellung der bisherigen rechnerischen Versuche.

Als erster hat Rose-Innes[2]) das Material von Young in einer

[1]) Ann. d. Phys. [4] **12**, 177 (1903).

[2]) On the Isothermals of Isopentane, Philosophical Magazine [5] **44**, 76 (1897).

Formel zusammengefasst. Young stellt den Druck als lineare Temperaturfunktion in der Form $p = b \,.\, T - a$ dar, wobei a und b reine Volumenfunktionen sind. Diese Volumenfunktionen hat nun Rose-Innes in Gleichungen ausgewertet; hierbei erhält a die Bedeutung des Ausdruckes $T\frac{\partial p}{\partial T} - p$. Die endgültige Gleichung von Rose-Innes gilt aber nur bei Volumina bis auf ungefähr drei Viertel des kritischen Volumens hinab [1]. Ausserdem ist, da p als lineare Temperaturfunktion beibehalten wurde, $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0$, woraus folgen würde, dass c_v bei konstanter Temperatur unabhängig vom Volumen wird. Dies ist aber nach den experimentellen Versuchen von Dieterici [2] nicht der Fall, wie auch die Versuche von Young die Abhängigkeit von $\frac{\partial p}{\partial T}$ von der Temperatur deutlich erkennen lassen.

Zeitlich folgt sodann die Abhandlung von Reinganum [3], die wir an dieser Stelle übergehen, da sie in der Einleitung besprochen wurde und später noch weiter erwähnt wird.

Eine Berechnung nach Reihenentwicklung in der von H. Kamerlingh Onnes [4] für andere Körper eingeführten Form liegt für Isopentan nicht vor.

Mehr von empirischen Beziehungen gehen die Darstellungen von J. Verschaffelt [5] aus, nämlich von einer gewissen symmetrischen Beschaffenheit der kritischen Isothermen. Er erhält eine gute Darstellung der kritischen Isotherme, kann aber diese Darstellung nicht mit gleichem Erfolg auf andere Temperaturen übertragen.

Es folgt sodann zeitlich die Behandlung schwach komprimierten Isopentans durch Reinganum [6], sodann von demselben Verfasser die Betrachtung der Energiegrössen des Isopentans [7].

Wie J. Verschaffelt von einer empirischen Beziehung, so

---

[1] J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie. Braunschweig 1907, S. 202.

[2] Die spezifischen Wärmen der Kohlensäure und des Isopentans. Ann. d. Phys. [4] **12**, 177 (1903).

[3] Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung. Dissertation, Göttingen 1899.

[4] Commun. Leiden Nr. 71, 74, (1901); Archives Néerlandais [2] **6**, 874 (1901).

[5] On the critical Isothermal Line and the densities of Saturated Vapour and Liquid in Isopentan and Carbon dioxide. Commun. Leiden Nr. 55.

[6] Ann. d. Phys. [4] **6**, 533 (1901).

[7] Ann. d. Phys. [4] **18**, 1008 (1905).

geht auch Batschinski[1]) von einer solchen aus, und zwar von einer Gleichung von Brillouin[2]). Seine Zustandsgleichung, die, wie genauere Betrachtung lehrt, überaus viele Konstanten enthält, gibt teilweise gut numerische Übereinstimmungen; in der Nähe des kritischen Punktes aber zeigen die aus dieser Gleichung berechneten Drucke erhebliche Abweichungen von den experimentellen Werten Youngs, und es kann in seiner Darstellung kein Fortschritt erblickt werden.

B. Die Energiegrössen des Isopentans.

Der Ausdruck von Reinganum für den Energieinhalt des Isopentans lautet:

$$U = -\int_v^\infty \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv = -\frac{a \cdot e^{\frac{k_1\left[(v-2\beta)^3 + 12.2\frac{\beta^4}{v}\right]}{T v^3}}}{v},$$

wozu noch der Energieinhalt des Dampfes $\int_0^T c_{v_\infty}\, dT$ zu addieren ist.

Hierbei sind a und k_1 konstante Grössen, β ist das einfache Molekularvolumen und c_{v_∞} die spezifische Wärme bei konstantem, unendlich grossem Volumen. Statt nun direkt das Integral in der obigen Gleichung durch eine empirische Formel auszudrücken, kann man, wenn ein genauer Ausdruck für die wichtige thermodynamische Grösse $\frac{\partial U}{\partial v}$ gesucht ist, auch zunächst für den Integrand einen empirischen Ausdruck suchen und gelangt dann durch Integration zu einer Form von U. Am besten gehen die hierbei obwaltenden Verhältnisse aus einer graphischen Darstellung hervor (vgl. Fig. 4). Es seien die gestrichelten Kurven die empirischen Kurven für $v^2 \frac{\partial U}{\partial v} = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$, die durchgezogenen dagegen die für den Integralausdruck $v \cdot \int_v^\infty \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv$. (Aus praktischen Gründen ist nach $\varrho = \frac{1}{v}$ statt nach v aufgetragen worden. Siehe hierüber Reinganum, loc. cit.). Diese beiden Ausdrücke sollten nun für einen Stoff, der der van der Waalsschen Gleichung genügt, wie man leicht

[1]) Abhandlung über Zusandsgleichung; Abh. II: Aufstellung der Gleichung für Isopentan. Ann. d. Phys. [4] **19**, 310 ff. (1906).

[2]) Journ. de Phys. [3] **2**, 113 (1893).

sehen kann, ein und dieselbe Parallele zur Abszissenachse von der Höhe a sein. Denn in der van der Waalsschen Gleichung hat

a sowohl den Wert $\left(T\frac{\partial p}{\partial T}-p\right)v^2$ wie $v\int\limits_v^\infty\left(T\frac{\partial p}{\partial T}-p\right)dv$, diese beiden

Ausdrücke sind also in diesem einzigen Falle identisch. In Wirklichkeit aber weichen beide Kurven sowohl von einer Geraden, als auch voneinander ganz beträchtlich ab. Ausserdem sind noch beide Grössen Temperaturfunktionen. Es ist nun offensichtlich, dass die durchgezogenen Integralkurven sich ihrer Form nach einfacher darstellen lassen müssen als die gestrichelten, sowohl hinsichtlich der Volumen- wie Temperaturabhängigkeit. Da Reinganum für die Zustandsgleichung die Integralkurven brauchte, ging er von einer empirischen Beziehung für diese aus. Will man aber den Integralausdruck doch nur so benutzen, dass man durch Differentiation

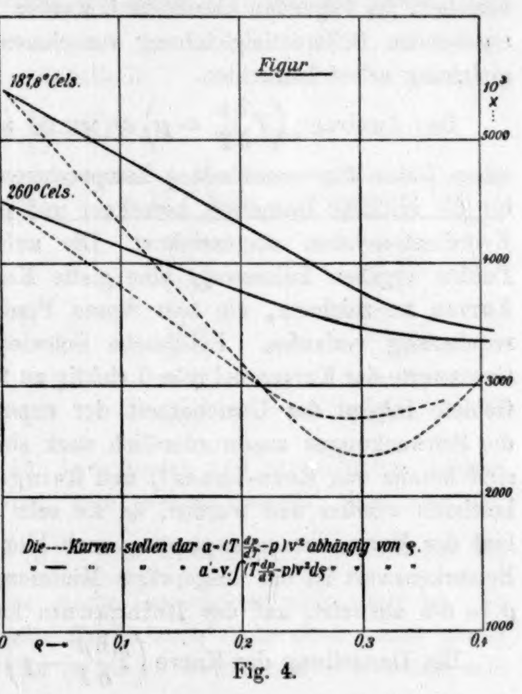


Fig. 4.

wieder die Grössen $\frac{\partial U}{\partial v}$, $\frac{\partial^2 U}{\partial v\,\partial T}$ usw. innerhalb der Beobachtungsfehler erhält, dann empfiehlt es sich mehr, die Differentialkurven direkt durch eine Formel darzustellen. Diesen Weg hat Reinganum in der Arbeit Ann. d. Phys. betreten, doch sind dieselben auf ein geringes Volumen- und Temperaturgebiet beschränkt. Ich stellte es mir daher zur Aufgabe, direkt die Kurve für $\left(T\frac{\partial p}{\partial T}-p\right)v^2$ durch eine Formel darzustellen, so dass das ganze an Isopentan bekannte Gebiet durch dieselbe wieder gegeben wird. Hat man dann $\left(T\frac{\partial p}{\partial T}-p\right)v^2$ als Funktion von v und T irgendwie empirisch ausgedrückt, so kann man rein rech-

nerisch durch Integration der so erhaltenen Differentialgleichung zu einer Zustandsgleichung gelangen. Wir wollen uns in diesem Abschnitte B nur mit dem Ausdruck $-\frac{\partial U}{\partial \varrho} = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2$ beschäftigen, der uns, wenn wir noch die spezifische Wärme c_{v_∞} des Dampfes hinzunehmen, alle Grössen liefert, die sich auf den Energieinhalt der Flüssigkeit oder des Dampfes beziehen. Im folgenden Abschnitte C werden wir die Integration der sich ergebenden Differentialgleichung vornehmen und damit die Zustandsgleichung selbst betrachten.

Der Ausdruck $\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2$ wurde zunächst aus den Youngschen Daten für verschiedene Temperaturen und Volumina, besonders für die kritische Isotherme, berechnet und die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem eingezeichnet. Die auf diese Weise gefundenen Punkte ergaben keineswegs eine glatte Kurve, aber es gelang doch, Kurven zu zeichnen, die sich diesen Punkten gut anschmiegen und regelmässig verlaufen. Erhebliche Schwierigkeiten bereitete es, die Grenzwerte der Kurven bei $\varrho = 0$ richtig zu finden, da gerade in diesem Gebiete infolge der Unsicherheit der experimentellen Beobachtungen die Schwankungen ausserordentlich stark sind. Aber diese Grenzwerte sind bereits von Rose-Innes[1]) und Reinganum[2]) auf anderem Wege bestimmt worden und wurden, da sie sehr gut mit dem übrigen Verlauf der Kurve zusammenpassten, auch hier angenommen (vgl. Fig. 4). Bemerkenswert ist das ausgeprägte Minimum, das die Kurve etwa bei $\varrho = 0{\cdot}3$ aufweist, auf das Reinganum loc. cit. aufmerksam machte.

Die Darstellung der Kurve $\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2$ geschah zunächst für die kritische Temperatur, und zwar wurde als einfachste Gleichung für die kritische Isotherme die Form gefunden[3]):

$$a = \left(T_k\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2 = a' + b'\,\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\,.\,\varrho^{n}}, \tag{16}$$

wo a', b', ϱ_0 und n voneinander unabhängige Konstante sind, die für eine Isotherme aus vier Bedingungsgleichungen für vier verschiedene ϱ zu berechnen sind. Die Konstante c ist, wenn ϱ_0 und n einmal fest gewählt sind, durch die Lage des Minimums vollständig bestimmt.

---

[1]) Philos. Mag. [5] 44, 79 (1897).

[2]) Ann. d. Phys. [4] 18, 1012 (1905).

[3]) Bei diesen und den folgenden zum Teil langwierigen Rechnungen bediente ich mich teils fünfstelliger Logarithmen, teils einer Rechentafel von Billeter, die bis auf $^1/_8$ ‰ genaue Resultate gab.

Berechnet man sich für die kritische Isotherme die numerischen Werte der Konstanten, so erhält man die Gleichung:

$$a \cdot 10^{-3} = 3550 + 11100 \cdot \frac{0{\cdot}166 - \varrho}{1 + 16820\,\varrho^9}. \qquad (17)$$

In Tabelle 5 sind nun die aus dieser Gleichung berechneten $a \cdot 10^{-3}$ (Kolumne 2) den Kurvenwerten (Kolumne 3) gegenübergestellt. Die

Tabelle 5.

$$a \cdot 10^{-3} = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 \cdot 10^{-3} \quad \text{für } T_{\text{krit.}}$$

v ccm	$a \cdot 10^{-3}$ ber.	$a \cdot 10^{-3}$ beob.	Unterschied in %
2·5	3070	3050	$+ {}^2/_3$
2·7	2839	2770	$+ 2^1/_3$
2·9	2594	2550	$+ 1^3/_2$
3·33	2434	2440	$- {}^1/_4$
4	2674	2680	$- {}^1/_4$
5	3176	3175	0
10	4287	4309	$- {}^1/_4$
20	—	—	—
∞	5393	(5400)	$- {}^1/_8$

Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Grössen ist ausserordentlich gut, wenn man zudem bedenkt, dass man der beobachteten Grösse $\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ eine Unsicherheit von teilweise 5% zuschreiben muss[1]), also eine solche Genauigkeit nicht nötig ist. Es sei erwähnt, dass die kritische Kurve auch dann noch genau genug wiedergegeben wird, wenn man ϱ_0 bis zu 0·1887 und n zwischen acht und zehn variiert.

Es ist aber zu beachten, dass die Gleichung (17) noch andere Bedingungen zu erfüllen hat, wodurch ihre Konstanten näher bestimmt werden. Insbesondere soll sie den Ausdruck $\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ für alle Volumina und Temperaturen, so auch im Gebiet der Dampfdruckkurve, also bis 0° gut wiedergeben, und weiter sollen sich aus ihr auch die Verdampfungswärmen und die Unterschiede der spez. Wärmen mit genügender Genauigkeit berechnen lassen.

Damit unsere Gleichung die eben genannten Bedingungen erfüllen kann, ist die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten notwendig, die

[1]) Vgl. auch **Schütt**: Inaug. Dissertation, Rostock 1908, S. 28.

naturgemäss sehr grosse Schwierigkeiten bietet. Zuerst wurden einfache Potenzen gewählt; dies ergab eine Gleichung von der Form: $a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2 = \frac{a_1}{T^x} + \frac{b_1}{T^y} \cdot \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^9}$. Es gelang aber nicht, mit dieser Gleichung alle Daten darzustellen; denn die hieraus berechneten Werte für den ungesättigten Dampf waren mit der Beobachtung nicht in Einklang zu bringen.

Nun wurde berücksichtigt, dass für die kritische Temperatur angenähert die Beziehung:

$$a + k\frac{\partial a}{\partial T} = C \tag{18a}$$

gilt[1]). Reinganum nimmt $k = 48{\cdot}7$ und $C = 3286.10^3$ an, aber auch $k = 60$ gibt, wie Tabelle 6 zeigt, immer noch ziemlich genügende Genauigkeit, wenn man bedenkt, dass die $\frac{da}{dT}$-Werte von Young bei grossen Drucken leicht etwas fehlerhaft sein können.

Tabelle 6.

$a + k.\frac{\partial a}{\partial T}$ = konst. für $k = 60$ und $T_{\text{krit.}} = 460{\cdot}88^0$ absolut.

v	$a.10^{-3}$ beob.	$\frac{\partial a}{\partial T}$ beob.	$a + k\frac{\partial a}{\partial T}$
2·5	3050	7950	3527 . 10^3
2·7	2770	13770	3596
2·9	2550	16940	3566
3·33	2440	8700	2962
4	2680	6640	3084
5	3175	+115·2	3182
8	4020	−14020	3180
10	4309	−16820	3300
		Mittel	3298·5 . 10^3

Bei Einführung der Annahme, dass die Beziehung (18a) für alle Temperaturen gilt, d. h. dass die beiden Konstanten k und C unabhängig von der Temperatur sind, findet man als Integral von (18a):

$$a = f(v)\,e^{-\frac{T}{k}} + C,$$

wo $f(v)$ eine willkürliche Volumenfunktion ist.

Ich überzeugte mich aber, dass diese Gleichung in Verbindung mit (17) für eine von der kritischen sehr weit abliegenden Temperatur keine

[1]) Vgl. Reinganum, Ann. d. Phys. [4] **18**, 1017 (1905).

sehr guten Werte für a liefert. C gibt aber einen guten Grenzwert für a bei sehr hohen Temperaturen. Folglich wurde nur k mit der Temperatur als Variabel angenommen und die Gleichung zugrunde gelegt:

$$a + \frac{k_1}{T^m}\frac{da}{dT} = C, \tag{18b}$$

wobei für die kritische Temperatur

$$\frac{k_1}{T_k^m} = 60 \quad \text{oder} \quad k_1 = 60\,.\,T_k^m \text{ und } C = 3372\,.\,10^3$$

angenommen wurde. Setzen wir noch:

$$k' = k_1(m+1),$$

so erhalten wir als Integral:

$$a = f(v)\,e^{-\frac{T^{m+1}}{k'}} + C. \tag{18c}$$

Verbindung mit (17) bestimmt die Volumenfunktion, so dass, wenn wir zwei neue Konstanten a_1 und a_2 einführen:

$$a = C + \left[a_1 + a_2\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\varrho^9}\right]e^{-\frac{T^{m+1}}{k'}}. \tag{18}$$

Es zeigte sich nun möglich, a im ganzen bei Isopentan bekannten Gebiet darzustellen, wenn $m = 3$ gewählt wurde (immer mit $k = 60$). Damit erhält man bei Einsetzen der Zahlenwerte folgende Gleichung:

$$a = 3372\,.\,10^3 + 10^3\left[1216 + 75710\frac{0{\cdot}166 - \varrho}{1 + 16820\varrho^9}\right]e^{-\frac{T^4}{23{\cdot}48\,.\,10^9}}. \tag{19}$$

Im folgenden soll nun die Gleichung (19) auf die Energiegrössen des Isopentans angewandt und auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden.

C. Anwendungen der Gleichung (19).

Zuerst wurde die Gleichung (19) auf den thermodynamischen Ausdruck $a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2$, den sie ja direkt darstellen soll, angewandt. Es wurde a sowohl für den ungesättigten wie für den gesättigten Zustand berechnet und mit den aus den Youngschen Beobachtungsdaten gewonnenen Werten verglichen. Aus der Gegenüberstellung in den beiden Tabellen 7 und 8 ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung in dem ganzen Gebiete. Bei tiefen Temperaturen, in der Nähe von 293° absolut, macht sich vielleicht eine kleine systematische Steigung der berechneten Werte gegenüber den Beobachtungsdaten, aber immer noch

Tabelle 7.

$a \,.\, 10^{-3} = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) . v^2 . 10^{-3}$, in mm Quecksilber.

v ccm →	2·5			2·7			2·9		
T	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%
453 °	3029	2971	+ 2	2768	2671	$3^1/_2$	2491	—	—
456	3046	2979	+ $^7/_3$	2797	2731	2·4	2512	—	—
460·8	3070	3050	+ $^2/_3$	2839	2770	$^7/_3$	2594	2550	$^3/_2$
473	3128	3080	+ $^4/_3$	2942	2900	$1^9/_{20}$	2744	2720	$^2/_3$
483	3179	—	—	3015	3034	— $^2/_3$	2850	2834	+ $^1/_3$
503	3237	—	—	3134	—	—	3025	—	—
523	3279	—	—	3208	—	—	3132	—	—

v →	3			3·33			4		
T	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%
453 °	2439	—	—	2308	—	—	2581	—	—
456	2482	2458	$^2/_3$	2358	—	—	2618	—	—
460·8	2549	—	—	2434	2440	— $^1/_4$	2674	2680	— $^1/_4$
473	2707	—	—	2614	2670	— 2	2808	2830	— $^2/_3$
483	2820	2760	+ 2	—	—	—	2904	2848	+ $^5/_3$
503	3005	2972	+ 1	2953	—	—	3060	2934	+ 4
523	3118	—	—	3082	—	—	3156	3094	+ 2

v →	5			10			20		
T	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%	ber.	beob.	%
453 °	3150	—	—	4404	4430	$^3/_4$	—	—	—
456	3160	—	—	4356	4340	$^1/_4$	—	—	—
460·8	3176	3175	0	4288	4300	— $^1/_3$	4833	4745	$1^3/_4$
473	3214	3240	— 1	4108	4116	— $^1/_6$	4557	4468	+ $2^1/_4$
483	3240	3153	+ 3	3983	4001	— $^1/_2$	—	—	—
503	3284	3141	+ $4^3/_4$	3778	3866	— $2^2/_5$	4026	4160	— 3
523	3311	3194	+ 4	3653	3759	— 3	3784	3960	$4^1/_2$

Tabelle 8.

$a \,.\, 10^{-3} = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 . 10^{-3}$ entlang der Dampfdruckkurve für die Flüssigkeitsvolumina.

T absol.	berechnet	beobachtet	Abweichung in %
293 °	4150	4030	+ 3
323	3995	3916	+ 2
343	3880	3836	+ $^5/_4$
353	3818	3852	— 1
373	3685	3674	+ $^1/_3$
383	3613	3586	+ 1
393	3538	3592	— $^5/_3$
403	3454	3450	+ $^2/_{17}$
423	3244	3203	+ $^4/_3$
443	2892	2942	+ $^5/_3$

innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, bemerkbar. Aber diese etwas starke Steigen kann keinesfalls bei noch tieferer Temperatur an-

halten, da für unendlich tiefe Temperaturen und sehr grosse Dichten a nach der Gleichung (19) dem endlichen Werte $4588 \,.\, 10^3$ zustrebt.

Es wurde sodann mit Hilfe der von Young beobachteten p-Werte (durch Addition von p und Division durch T in dem Ausdruck (19) für $\frac{a}{v^2} = T\frac{dp}{dT} - p$) eine Tabelle der $\frac{dp}{dT}$ berechnet, die ja auch schon Young aus seinen p-Werten empirisch aufgestellt hat. Man ersieht aus Tabelle 9, dass, wie es sein muss, für grössere Dichten (um $\varrho = 0{\cdot}3$

Tabelle 9.

$\frac{dp}{dT}$ berechnet aus dem Ausdruck für $\left(T\frac{dp}{dT} - p\right) v^2$.

$v \rightarrow$	2·5		2·7		3		4		5		10		20	
$T \downarrow$	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
453	1140	1120	892	881							143	141		
460·8	1154	1140	913	892	672	640	416	405	330	350	141	139	58·5	58
473	1174	1160	943	930	688	710	434	434	333	332	137	137	56·9	56·5
483			964	970	736	735	447	443	335	323	135	134		
503							466	462	338	328	130	132	54·3	55
523							478	446	340	324	128	128	53·1	54

herum) die $\frac{dp}{dT}$ mit wachsender Temperatur zunehmen, d. h., dass hier $\frac{d^2p}{dT^2}$ positiv ist, dass dagegen bei kleinen Dichten die $\frac{dp}{dT}$ mit wachsender Temperatur abnehmen, also $\frac{d^2p}{dT^2}$ in diesem Falle negativ ist. und dass in den Zahlenwerten sehr gute Übereinstimmung herrscht. Das Volumen, bei dem der Übergang von den positiven zu den negativen $\frac{d^2p}{dT^2}$-Werten stattfindet, wo also $\frac{d^2p}{dT^2} = 0$ ist, berechnet sich aus unserer Gleichung zu $v = 5{\cdot}49$ ccm. Reinganum[1]) fand dieses Volumen aus den Youngschen Daten etwa bei $v = 5$ ccm; jedoch kann dasselbe auch, wie ein Blick auf seine dort angegebene $\frac{d^2p}{dT^2}$-Kurve lehrt, näher bei $v = 5{\cdot}5$ ccm gewählt werden. Es ist jedenfalls etwas grösser als das kritische Volumen 4·266 ccm.

Die Veränderlichkeit der Grösse $\frac{dp}{dT}$ mit der Temperatur wurde durch die Youngschen Beobachtungen wohl zum ersten Male deutlich nach-

[1]) Loc. cit. Ann. der Physik 1905.

gewiesen. Diese Tatsache ist nun von grosser Wichtigkeit für die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme c_v mit dem Volumen. Es wird nämlich die Änderung derselben mit dem Volumen nach der Thermodynamik durch die Formel:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

gegeben. Betrachten wir nun die Änderung von c_v mit der Dichte $\varrho = \frac{1}{v}$, dann geht die Formel über in:

$$-\frac{\partial c_v}{\partial \varrho} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} v^2.$$

$T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} v^2$ erhalten wir aber durch Differentiation unseres Ausdruckes $a = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ nach T, kann also aus unserer Gleichung (19) berechnet werden. Wir bilden zunächst $\frac{\partial a}{\partial T}$ und erhalten:

$$10^{-3} . \frac{\partial a}{\partial T} = 10^{-3} . T . \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} v^2$$

$$= -\frac{4 T^3}{k'} \left[1216 + 75710 \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c . \varrho^9}\right] . e^{-\frac{T^4}{k'}}; \qquad (20)$$

da $k' = 4k . T_k^3$ ist, so vereinfacht sich für die kritische Temperatur die Formel zu:

$$= -\frac{1}{k} \left[1216 + 75710 \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c . \varrho^9}\right] e^{-\frac{T^4}{k'}}. \qquad (21)$$

Aus dieser Formel wurde die Grösse $T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} . v^2$ für die kritische Temperatur berechnet. Diese Werte sind in Tabelle 10 zusammengestellt und verglichen mit den aus dem Unterschied der $\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ -Kurven berechneten Werten sowie mit denjenigen, die aus den von Reinganum zusammengestellten empirischen $\frac{d^2 p}{d T^2}$ gebildet sind (siehe oben). Die Übereinstimmung ist durchaus innerhalb der Unsicherheit der empirischen Werte.

Wir können weiter auch die Gleichung (21) benutzen, um $T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} . v^2$

Tabelle 10.

$10^{-3} \cdot T \frac{d^2p}{dT^2} \cdot v^2$ berechnet aus $\left(T \frac{dp}{dT} - p\right) v^2$ für T_{krit}.

v	1 Berechnet aus der Gleichung	2 Beobachtete empirische Werte	3
2·5	+ 5·039	+ 3·128	+ 7·95
2·7	+ 8·88	+ 8·20	+ 13·77
2·9	+ 12·96	+ 13·11	
3·33	+ 15·65	+ 17·21	+ 18·95
4	+ 11·63		
5	+ 3·27		
10	— 15·175	— 16·4	— 16·8
20	— 24·45		
∞	— 33·74	[— 32·75]	

Die Werte in Kolumne 2 sind gewonnen durch Interpolation der ausgeglichenen Kurvenwerte nach Fig. 4, die in Kolumne 3 durch Interpolation direkt beobachteter Werte.

b. Dasselbe für einige Flüssigkeitsvolumina bei tiefen Temperaturen.

$T_{abs.}$	v	Berechnet aus der Gleichung	Beobachtet
293·08	1·614	— 3·335	—
353·08	1·8055	— 3·304	—
423·08	2·25	+ 1·653	—

und damit auch $\frac{d^2p}{dT^2}$ für grössere Dichten und tiefere Temperaturen zu berechnen, für die bei Young Beobachtungen nicht mehr vorhanden sind. Die Berechnung ergibt bei tiefen Temperaturen wieder negative $\frac{d^2p}{dT^2}$, denn die Potenz m ist mit aus dem Grunde zu 3 gewählt, damit in der Nähe des normalen Siedepunktes für Flüssigkeiten wieder negatives $\frac{d^2p}{dT^2}$ resultiert. Denn die Resultate von Amagat an Äthyläther lassen darauf schliessen, dass für normale Flüssigkeiten dies der Fall sein muss. $\frac{d^2p}{dt^2}$ ist daher für die Flüssigkeit jedenfalls dem Sinn und der Grössenordnung nach richtig, obwohl keine direkten Versuche darüber vorliegen.

Wir wollen jetzt die Gleichung (21) zur Berechnung der spezifischen Wärme c_v selbst für die kritische Isotherme benutzen. Die Gleichung lautete ja:

$$10^{-3} \cdot \frac{\partial c_v}{\partial \varrho} = -\frac{\partial a}{\partial T} \cdot 10^{-3}$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt nach Ausdruck (21):

$$[c_v - c_{v_\infty}] \cdot 10^{-3} = \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{k} \left[1216 \cdot \varrho + 75710 \cdot \int_0^{\varrho} \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^9} d\varrho \right]. \quad (22)$$

Um die Differenz der spezifischen Wärmen in Grammkalorien zu erhalten, muss man noch mit $3{\cdot}191 \cdot 10^{-5}$ multiplizieren (die der Gleichung (22) zugrunde liegenden Einheiten sind Millimeter Quecksilber für den Druck und Kubikzentimeter für das Volumen). Die numerische Berechnung der rechten Seite von Gleichung (22) gestaltet sich, sobald das Integral bekannt ist, einfach. Das Integral wurde graphisch mit dem Polarplanimeter ausgewertet, was genügende Genauigkeit gibt. Die algebraische Integration führt auf sehr viele Glieder. (Siehe Tabelle 11 und Fig. 5.)

Tabelle 11.

$$f(\varrho) = \frac{0{\cdot}166 - \varrho}{1 + 16820\,\varrho^9} \text{ für verschiedene } \varrho.$$

ϱ	$f(\varrho)$	ϱ	$f(\varrho)$	ϱ	$f(\varrho)$
0·6194	— 0·001997	0·4	— 0·04325	0·2	— 0·03371
0·5882	— 0·002956	0·37	— 0·06402	0·166	— 0
0·528	— 0·006628	0·34	— 0·0861	0·1	+ 0·066
0·4826	— 0·012705	0·3	— 0·1006	0·05	+ 0·116
0·444	— 0·0225	0·25	— 0·07891	0	+ 0·166

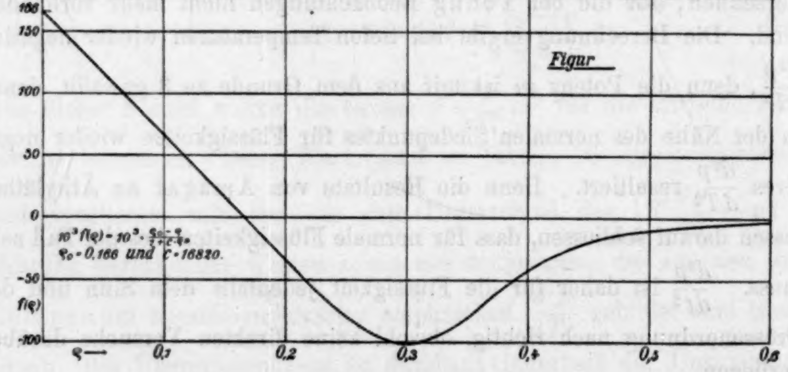


Fig. 5.

Im experimentellen Teil hatten wir die Grösse c_p des Dampfes und ihren ungefähren Temperaturkoeffizienten durch kalorimetrische

Messungen bestimmt. Diese können wir mit genügender Genauigkeit gleich $c_{p\infty}$ setzen, wo das Zeichen ∞ sich auf das Volumen bezieht. Daher ist nach der bekannten Beziehung:

$$c_{p\infty} - c_{v\infty} = \frac{R}{M}$$

(für Isopentan = 0·02754), auch c_v für unendlich grosses Volumen bekannt. Diese Grösse berechnet sich für die kritische Temperatur 460·8° abs. zu 0·5193. Nun wurde für die kritische Temperatur die spezifische Wärme c_v für verschiedene Volumina berechnet. Es ergibt sich, wie Tabelle 12

Tabelle 12.

c_v berechnet aus Gleichung (22) für verschiedene Volumina; $c_{v\infty}$ berechnet aus dem experimentellen c_p. Die Temperatur ist die kritische.

v	c_v	$c_v - c_{v\infty}$
2·4	0·5474	0·02809
4·266	0·6102	0·09086
5·492	0·6174	0·0981
6·02	0·6154	0·09719
10	0·5974	0·0781
∞	0·5193	—

zeigt, ein Wachsen der spezifischen Wärme c_v von $v = \infty$ bis $v = 5·492$; bei diesem Volumen erreicht die spezifische Wärme c_v ihren Maximalwert. Von nun an nimmt c_v mit kleiner werdendem Volumen ständig ab. Dieses aus der Gleichung (22) berechnete Verhalten von c_v stimmt qualitativ mit den Beobachtungen von Herrn Dieterici überein, in quantitativer Hinsicht sind aber einige Abweichungen vorhanden. Einmal liegt bei Herrn Dieterici der Maximalwert von c_v näher beim kritischen Volumen, sodann ist dieser Maximalwert grösser (etwa 0·7) als der aus Gleichung (22) berechnete Wert 0·6165. Der Grund dieser Abweichung kann in folgendem zu suchen sein. Erstens geben die einzelnen Bestimmungen von Herrn Dieterici bei der Sättigungskurve keinen so hohen Maximalwert von c_v, die Extrapolation auf die kritische Temperatur gibt vielmehr einen bedeutend niedrigern Wert. Der hohe Wert 0·7 folgt vielmehr aus Hilfsmessungen bei höherer als der kritischen Temperatur, denen aber nach Herrn Dietericis eigener Angabe nur eine Genauigkeit von 10% beiwohnt.

Es kann aber auch die von mir berechnete spezifische Wärme $c_{v\infty}$ für die kritische Temperatur zu klein eingesetzt sein. Denn da für die Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten nur Beobachtungen bei 51·8 und 100·75° (im Mittel) vorlagen, so musste c_p als lineare Tem-

peraturfunktion angenommen werden. Es ist nun sehr leicht möglich, dass der Anstieg der spezifischen Wärme bei höherer Temperatur — die kritische Temperatur liegt bei 187·8° — nicht mehr linear ist, sondern mit wachsender Temperatur stärker ausfällt. Man könnte auch dadurch ein etwas grösseres Maximum für c_v erhalten, dass man k kleiner als 60 wählt, etwa in Übereinstimmung mit dem frühern Wert von Reinganum 48·7 — was ein stärkeres Ansteigen von c_v mit wachsender Dichte gibt. Nur müsste dann m (S. 461) anders als 3 gewählt werden, und es wäre noch zu untersuchen, ob sich dann m so wählen lässt, dass allen übrigen Beobachtungen an Energiegrössen des Isopentans, die viel genauer bestimmt sind als der Maximalwert von c_v, genügt wird[1]). Der Hauptgrund des Unterschiedes liegt wohl darin, dass die Resultate von Dieterici wohl qualitativ, aber nicht ganz quantitativ mit denen nach Young übereinstimmen.

Es ist nun noch aus verschiedenen Gründen die Frage von grossem Interesse, ob und wieviel die spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen für die Flüssigkeit grösser ist als die für den Dampf. Wie wir im experimentellen Teil (S. 454) gesehen haben, erhält man aus den empirischen Werten für diese Differenz den sehr kleinen, schon in die Beobachtungsfehler fallenden Wert $c_{v_{fl}} - c_{s_{\vartheta}} = 0{\cdot}0048$.

Aus unserer Gleichung (20) ergibt sich für 10° aus:

$$[c_{v_{fl}} - c_{v_\infty}] \,.\, 10^{-3} =$$

$$\frac{4T^3}{k'}\left[1216 + 75710\int_0^{\varrho}\frac{\varrho_0-\varrho}{1+c\varrho^9}\,d\varrho\right].\,e^{\frac{T^4}{k'}}\,.\,3{\cdot}191\,.\,10^{-5}, \qquad (22\text{a})$$

für diese Differenz 0·03895. Es gibt also auch Gleichung (22a) $c_{v_{fl}} > c_{v_{\vartheta}}$, der Unterschied $c_{v_{fl}} - c_{v_{\vartheta}}$ ist aber grösser als die aus den empirischen Werten erhaltene Differenz. Jedoch fällt letztere in die Grenzen der Beobachtungsfehler. Es dürfte sogar nach vorliegenden Beobachtungen an andern Substanzen die berechnete Differenz richtiger sein als die beobachtete.

Es soll nun noch die Gleichung (19) zur Berechnung der innern Verdampfungswärme benutzt werden. Für die totale innere Ausdehnungswärme erhalten wir:

$$\int_v^{\infty}\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)dv = \int_0^{\varrho}\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2 d\varrho = \int_0^{\varrho} a\,d\varrho.$$

[1]) Eine solche Untersuchung ist zurzeit im Gange und scheint nach neuern Resultaten Aussicht auf Erfolg zu haben, und zwar mit $k = 48{\cdot}7$ und $m = 4$.

Setzt man nun für a den Ausdruck (19) ein, so ergibt die Integration:

$$\int_0^\varrho a d\varrho = a_1 \varrho + \left[a_2 . \varrho + a_3 \int_0^\varrho \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\varrho^9} d\varrho\right] . e^{-\frac{T^4}{k'}} \tag{23}$$

oder mit Zahlenwerten:

$$10^{-3} \int_0^\varrho a d\varrho = 3372 . \varrho + \left[1216 \varrho + 75710 \int_0^\varrho \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\varrho^9} d\varrho\right] . e^{-\frac{T^4}{k'}} . \tag{23a}$$

Das Integral $\int_0^\varrho \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c\varrho^9} d\varrho$ ist bereits auf S. 466 benutzt (vgl. auch Tabelle 11). Wir berechnen uns nun die totale innere Ausdehnungswärme einmal vom Flüssigkeitsvolumen v_{fl} bis $v = \infty$, sodann vom Dampfvolumen v_ϑ bis $v = \infty$. Subtraktion der beiden Resultate gibt uns dann die Ausdehnungswärme von v_{fl} bis v_ϑ, d. h. die innere Verdampfungswärme. Sie wurde für einige Temperaturen ermittelt (vgl. Tabelle 13) und gibt ganz vorzügliche Übereinstimmung mit der Clausius-Clapeyronschen Formel und daher auch nach dem frühern mit meinem Experiment. Die Zahlen sind noch mit 10^3 zu multiplizieren.

Tabelle 13.

Die innere Ausdehnungswärme des Isopentans von v_{fl} bis v_d.

T	Berechnet aus der Gleichung	Ber. nach *Clausius-Clapeyron*	Abweichung in %
423	1208	1230	1½
373	1730	1781	—3
343	1991	2008	—1
293	2352	2361	0·4

Von theoretischem Interesse ist für uns besonders Ausdruck (23), der uns die innere Energie des Isopentans zu berechnen gestattet[1]).

Für die innere Energie gelten nach den in der Einleitung auseinandergesetzten Überlegungen dieselben Bedingungen wie für das Virial der Anziehungskräfte. Gleichung (23) erfüllt nun ganz die in der Einleitung auf Grund der Reinganumschen Theorie gestellten Forderungen. Für sehr hohe Temperaturen geht die rechte Seite für

[1]) Obwohl schon der Ausdruck (12) für den Energieinhalt von Reinganum vorlag, glaubt Schütt nach seinen Erfahrungen an Kohlensäure, es sei überhaupt nicht möglich, einen Ausdruck für diese Grösse aufzustellen. Schütt, Über die innere Energie der Kohlensäure; Dissertation Rostock 1908.

alle Volumina und Temperaturen in $a_1 . \varrho$ über, wird also eine reine, und zwar die van der Waalssche Volumenfunktion. Für grosse Volumina nähert sich bei konstanter Temperatur die rechte Seite von (23), durch ϱ dividiert, ebenfalls einem konstanten Grenzwert, was nach der Theorie schwach komprimierter Gase der Fall sein muss. Für kleine Volumina (grosse Dichten) endlich konvergiert das Integral $\int_0^\varrho \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c . \varrho^9}$ nach einem sehr kleinen negativen Grenzwert (0·0047), so dass auch für diesen Fall bei konstanter Temperatur die rechte Seite von (23), durch ϱ dividiert, konstant wird. Dieser Grenzwert ist kleiner als derjenige für sehr grosse Volumina, wie es der Theorie nach der Fall sein muss, da die relativen Verdichtungen im Innern fortfallen. Für sehr tiefe Temperaturen endlich konvergiert $e^{-\frac{b\,T^4}{k'}}$ nach 1, wir erhalten also auch hier endliche Werte für a mit konstanten Grenzwerten für sehr kleine und sehr grosse Volumina.

Betrachten wir das Gesamtergebnis, so ergibt sich, dass in dem Ausdruck (19) für $a = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ eine Formel gewonnen ist, die alle kalorischen Eigenschaften des Isopentans befriedigend innerhalb der Beobachtungsfehler wiedergibt.

IV. Teil.

Aufstellung der Zustandsgleichung für Isopentan.

Um zu einer Zustandsgleichung zu gelangen, können wir im wesentlichen zwei Wege einschlagen. Erstens können wir die im Anfang auseinandergesetzte Hypothese beibehalten, dass der innere Druck durch den Quotient von $\int_v^\infty T\left(\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv$ und v gegeben ist. Da wir jedoch aus Gleichung (18):

$$a = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 = \alpha + \left[\beta + \gamma \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c . \varrho^9}\right] e^{-\frac{T^4}{k'}} = F(v, T) \quad (24)$$

den ziemlich umständlichen Ausdruck (23) für das Integral erhalten, so können wir auch versuchen — was zu demselben Weg gehören würde —, den Ausdruck (12) von Reinganum so zu verbessern, dass er mit den Zahlenwerten, zu denen das Integral (23) führt, innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmt. Dieser Weg hat jedenfalls molekulartheoretisches Interesse. Wir können aber auch unmittelbar aus (24) durch Integration zu einer Zustandsgleichung gelangen, wobei

wir nur eine willkürlich bleibende Volumenfunktion noch empirisch bestimmen müssen.

Dieser zweite Weg hat vom Standpunkt der reinen und angewandten Thermodynamik Interesse und wird uns auch indirekt zur Prüfung der oben genannten molekulartheoretischen Vorstellungen dienen. Den zweiten Weg wollen wir daher in dieser Arbeit einschlagen.

Wir schreiben Gleichung (24) in der Form:

$$T\frac{\partial p}{\partial T} - p = \varphi_1 + \varphi_2 . e^{-\frac{T^4}{k'}},$$

wo φ_1 und φ_2 bekannte Volumenfunktionen sind. Diese Gleichung geht durch Multiplikation mit dem integrierenden Faktor $\frac{1}{T}$ über in:

$$d\left(\frac{p}{T}\right) = \left[\frac{\varphi_1}{T^2} + \frac{\varphi_2}{T^2} . e^{-\frac{T^4}{k'}}\right] dT.$$

Die Integration ergibt:

$$\frac{p}{T} = -\frac{\varphi_1}{T} - \varphi_2 . \int_T^\infty \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{T^2} dT + K.$$

K ist in bezug auf die Temperatur T eine Konstante und hängt nur noch vom Volumen ab. Wir schreiben sie in der Form:

$$K = \frac{R}{M} \cdot \varrho\, F(\varrho),$$

wo $\frac{R}{M}$ die Gaskonstante, $\varrho = \frac{1}{v}$ die Dichte bedeutet und $F(\varrho)$ noch zu bestimmen ist. Die Gleichung lautet dann:

$$p = \frac{R}{M} \cdot T \cdot \varrho \cdot F(\varrho) - \varphi_1 - \varphi_2 . T . \int_T^\infty \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{T^2} dT.$$

Um die Funktion $F(\varrho)$, die für sehr grosse Verdünnung in den Wert 1 übergehen muss, empirisch bestimmen zu können, ist zunächst die Kenntnis des Integrals $\int_T^\infty \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{T^2} dT$ notwendig. Dasselbe lässt sich in letzter Linie nur graphisch (oder durch Wägung) auswerten. Erstens können wir den für verschiedene Temperaturen berechneten Integranden in einem rechtwinkligen Koordinatensystem nach $\frac{1}{T}$ auftragen; mecha-

nische Quadratur etwa mit dem Polarplanimeter ergibt dann das Integral für jede gewünschte Temperatur. Zweitens erhält man durch partielle Integration:

$$\int_T^\infty \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{T^2} dT = \frac{e^{-\frac{T^4}{k'}}}{T} - \int_T^\infty T^2 e^{-\frac{T^4}{k'}} dT,$$

wo das Integral $\int_T^\infty T^2 e^{-\frac{T^4}{k'}} dT$ wiederum polarplanimetrisch auszumessen ist, ein exakt zu bestimmender Teil jedoch schon abgespalten ist. Man kann nun drittens dieses Integral noch weiter durch partielle Integration zerlegen und erhält, indem man noch b für $\frac{1}{k'}$ schreibt:

$$\int_T^\infty T^2 e^{-bT^4} dT = \frac{1}{2\sqrt{b}} \left[T \int_{x=\sqrt{b}\,.\,T^2}^\infty e^{-x^2} dx + \int_T^\infty dT \int_{x=\sqrt{b}\,.\,T^2}^\infty e^{-x^2} dx \right].$$

x hat hier den Wert $\sqrt{b}\,.\,T^2$. Das Integral $\int_T^\infty e^{-bT^4}\,.\,T^2 dT$ ist hiermit auf das Wahrscheinlichkeitsintegral $\int_x^\infty e^{-x^2} dx$ zurückgeführt, für das ausführliche Tabellen existieren[1]). Das letzte Glied $\int_T^\infty dT.\left[\int_x^\infty e^{-x^2} dx\right]$ ist wieder polarplanimetrisch auszuwerten. Durch diese verschiedenen Arten der Integralauswertung haben wir ein Mittel zur Schätzung der Ungenauigkeit, die durch die graphische Integration verursacht wird.

Es ist jetzt nur noch die Volumenfunktion $F(\varrho)$ empirisch zu bestimmen. Da diese von der Temperatur völlig unabhängig ist, so ist es gleichgültig, von welcher Temperatur wir ausgehen. Geht man von der kritischen Temperatur aus, so ist die grösste Dichte, für die man $F(\varrho)$ noch berechnen kann, $\varrho = 0{\cdot}4$; da aber die Kenntnis von $F(\varrho)$ auch bei grössern Dichten notwendig ist, so wurde $F(\varrho)$ nur bis $\varrho = 0{\cdot}4$ aus den Daten der kritischen Isotherme und für die grössern Dichten aus den spezifischen Volumina bei tiefern Temperaturen bis 293·08° entlang der Sättigungskurve berechnet. Die erhaltenen Werte von $F(\varrho)$ wurden in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingezeichnet und ergaben eine regelmässige, glatte Kurve mit vollständigem glatten Anschluss

[1]) In dieser Arbeit wurde benutzt: A. Markoff, Table des Valeurs de l'Intégrable $\int_x^\infty e^{-t^2} dt$. St. Pétersbourg 1888.

des isothermen Teils (siehe Fig. 6) an den übrigen. Dieser glatte Verlauf ist ein Zeichen, dass wir die Temperaturabhängigkeit in der richtigen Weise in Rücksicht gezogen haben.

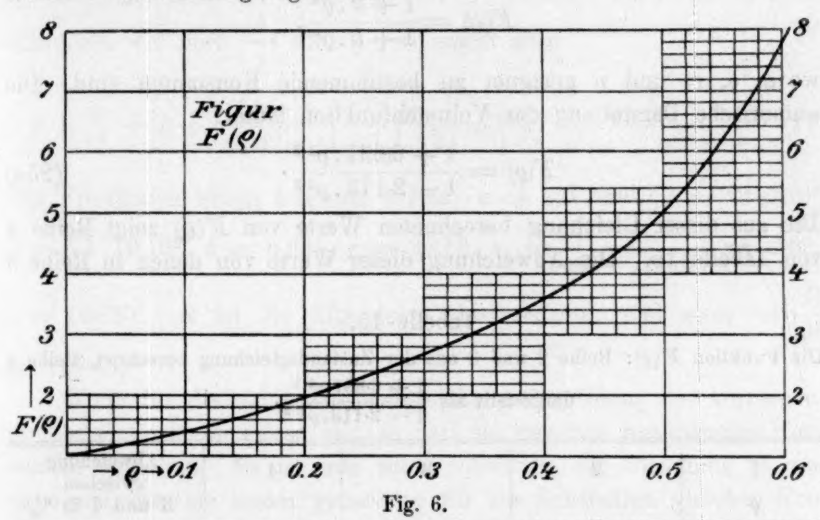


Fig. 6.

In Tabelle 15 finden sich die für eine Anzahl ϱ berechneten Grössen $F(\varrho)$, und zwar enthält Reihe 2 die mit Hilfe des Integrals $\int_T^\infty T^2 e^{-bT^4} dT$ berechneten Werte, während zur Berechnung der Werte in Reihe 3 das Wahrscheinlichkeitsintegral benutzt wurde. Man ersieht daraus, dass der Fehler, der durch die graphische Integration entsteht, auf die Funktion $F(\varrho)$ einen sehr kleinen Einfluss ausübt.

Tabelle 14 zeigt uns nun einige mit Hilfe der empirischen $F(\varrho)$-Werte, die entweder aus der Kurve Fig. 6 oder aus Reihe 2, bzw. 3 der Tabelle 15 entnommen werden können, berechnete Drucke. Es ergibt sich hieraus eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Die Einheiten sind Millimeter Quecksilber und Kubikzentimeter.

Tabelle 14.

v ccm	2·5		2·7		3·33		4		5		10		20	
T	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
453	31680	32060									20810	20950	14340	14400
460·8	40580	40560	31240	31270	25300	25245	25040	25020	24937	24990	22044	22040	14842	14857
473	54804	54560			32028	32047			28802	29060	23741	23760	15568	15550
503							43190	43280	38779	38850	27739	27750	17234	17250
523	52245	52360							45637	45440	30307	30140	18302	18300

Es ist nun noch nötig, die Funktion $F(\varrho)$ durch einen möglichst einfachen Ausdruck so darzustellen, dass sie entlang der ganzen Kurve

mit genügender Genauigkeit wiedergegeben wird. Nach mehrfachen Versuchen erwies sich am geeignetsten ein Ausdruck von der Form:

$$F(\varrho) = \frac{1 + a \, . \, \varrho^n}{1 + b \, . \, \varrho^m},$$

wo a, b, m und n geeignet zu bestimmende Konstanten sind. Die numerische Darstellung der Volumenfunktion lautet:

$$F(\varrho) = \frac{1 + 6{\cdot}631 \, . \, \varrho^{1{\cdot}2}}{1 - 2{\cdot}113 \, . \, \varrho^{3{\cdot}2}}. \tag{25a}$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Werte von $F(\varrho)$ zeigt Reihe 4 von Tabelle 15. Die Abweichung dieser Werte von denen in Reihe 3

Tabelle 15.

Die Funktion $F(\varrho)$: Reihe 2 und 3 aus der Zustandsgleichung berechnet, Reihe 4 dargestellt als $\frac{1 + 6{\cdot}631 \varrho^{1{\cdot}2}}{1 - 2{\cdot}113 . \varrho^{3{\cdot}2}}$.

1 ϱ	2	3	4	Abweichung zwischen 3 und 4 in %
0·61955	8·7095	8·7121	8·712	0
0·588	7·374		7·344	— 3/7
0·528	5·6216	5·6228	5·619	— 1/14
0·4444	4·160		4·160	0
0·4	3·611	3·6088	3·615	+ 1/8
0·37	3·304		3·299	— 1/6
0·3333	2·964	2·9557	2·959	+ 1/7
0·3	2·692	2·6843	2·684	0
0·25	2·331	2·3258	2·319	— 1/4
0·2	1·997	1·9921	1·986	— 3/10
0·125		1·5498	1·5465	— 1/5
0·1	1·416	1·41835	1·421	+ 3/14
0·05	1·182	1·1843	1·1825	— 1/6
0·02			1·0606	
0	1	1	1	0

übersteigt nicht 3/10 % und ist in den meisten Fällen viel geringer. Aus Reihe 2 und 3 dieser Tabelle kann die Funktion $F(\varrho)$ für nicht angegebene Dichten ϱ durch Interpolation ermittelt werden.

Jetzt kann die Zustandsgleichung für Isopentan direkt hingeschrieben werden. Sie lautet:

$$p + 3372{\cdot}10^3 . \varrho^2 + \left[1216{\cdot}10^3 + 75710{\cdot}10^3 \frac{0{\cdot}166 - \varrho}{1 + c \, . \, \varrho^9}\right] \varrho^2 T \int\limits_T^\infty \frac{e^{-bT^4}}{T^2} dT$$

$$= \frac{R}{M} T \, . \, \varrho \frac{1 + 6{\cdot}631 \, . \, \varrho^{1{\cdot}2}}{1 - 2{\cdot}113 \, . \, \varrho^{3{\cdot}2}}, \tag{25}$$

oder die Konstanten durch Buchstaben ersetzt:

$$p + \alpha \cdot \varrho^2 + \left[\beta + \gamma \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^9}\right] \varrho^2 T \int_T^\infty \frac{e^{-bT^4}}{T^2} dT = \frac{R}{M} \cdot T\varrho \frac{1 + \delta \cdot \varrho^{1 \cdot 2}}{1 + \varepsilon \cdot \varrho^{3 \cdot 2}}. \quad (26)$$

Schreiben wir noch $\frac{1}{v}$ statt ϱ, so ergibt dies:

$$p + \frac{\alpha}{v^2} + \left[\beta + \gamma \frac{v^8 (v - v_0)}{v_0 (v^9 + c)}\right] \cdot \frac{T}{v^2} \int_T^\infty \frac{e^{-bT^4}}{T^2} dT = \frac{R}{M} \cdot T \cdot v \cdot \frac{v^{1 \cdot 2} + \delta}{v^{3 \cdot 2} - \varepsilon}. \quad (27)$$

Die Konstanten haben folgende Werte: $\alpha = 3372 \cdot 10^3$, $\beta = 1216 \cdot 10^3$, $\gamma = 75710 \cdot 10^3$, $\delta = 6 \cdot 631$, $\varepsilon = 2 \cdot 113$, $v_0 = \frac{1}{\varrho_0} = \frac{1}{0 \cdot 166} = 6 \cdot 02$, $c = 16820$. R ist die allgemeine Gaskonstante, und zwar ist $\frac{R}{M} = 865 \cdot 43$.

Wenn für die obige Zustandsgleichung das Gesetz der korrespondierenden Zustände gelten soll, so darf sie nur drei unabhängige Konstanten enthalten. Es ist nun nicht schwierig, die Gleichung so umzuformen, dass sie ausser generellen für alle Substanzen gleichen Konstanten nur drei voneinander unabhängige Konstanten enthält. Da jedoch nicht bloss die anormalen, sondern auch schon die normalen Stoffe systematische Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände zeigen, so soll von einer solchen Umformung abgesehen werden. Man kann jedoch, wie Reinganum gezeigt hat, die Zahl der unabhängigen Konstanten in beliebiger Weise vermindern.

Dass die Zustandsgleichung (25) die Energiegrössen des Isopentans befriedigend wiedergibt, braucht nicht mehr dargetan zu werden; denn die Zustandsgleichung wurde ja durch Integration einer Beziehung, welche die Energiegrössen darstellt, erhalten und lässt sich daher leicht wieder umkehren. Zur weitern Prüfung sollen nun aus (25) die Drucke p für verschiedene Isothermen berechnet und mit den Youngschen Werten verglichen werden. Die Genauigkeit dieser Berechnung hängt für die kritische Isotherme lediglich von dem Fehler ab, der bei der Darstellung (25a) von $F(\varrho)$ begangen wurde, da Tabelle 14 zeigt, dass bei den empirischen $F(\varrho)$ die Übereinstimmung eine beinahe vollkommene ist. Die Berechnung ergibt nun für Volumina grösser als $v = 2 \cdot 4$, wie Tabelle 16 zeigt, ebenfalls eine Genauigkeit in der Grenze der Beobachtungsfehler. Die Abweichungen sind nicht grösser als $2^1/_2 \%$, bei grössern Volumina sogar viel kleiner und weniger als 1%. Nicht so genau lassen sich selbstverständlich die Drucke bei kleinen Volumina und tiefen Temperaturen darstellen. Hier rufen Fehler von $^1/_{10}\%$ in der

Tabelle 16.

p-Werte aus der Zustandsgleichung (kritisches Volumen 4·266; kritische Temp. 460·8). Die Einheiten sind Millimeter Quecksilber und Kubikzentimeter.

$v \rightarrow$	2·5		3·3		4		5	
$T \downarrow$	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
453	32150	32060	—	—	—	—	—	—
460·8	41530	40560	25240	25245	24310	25020	24587	24920
473	55840	54560	32028	32047	29830	30140	28400	29060
503	—	—	—	—	43190	43280	38460	38850
523	—	—	—	—	52246	52360	45440	45190

$v \rightarrow$	10		20		50	
$T \downarrow$	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
453	21080	20950	14400	14405		
460·8	22146	22040	14827	14862	7050	7064
473	23850	23760	15532	15550	7284	7290
503	27860	27750	17200	17250		
523	30140	30426	18300	18262	8258	8258

Darstellung von $F(\varrho)$ bei der Berechnung der Drucke Ungenauigkeiten von etwa 12% hervor. Dies rührt hauptsächlich daher, dass auch unsere Gleichung, wie die van der Waalssche, additiv neben dem Druck sehr grosse Glieder enthält, die man als „innere Drucke“ deuten kann. So beträgt das zweite Glied in (25) für $\varrho = 0·6$ schon ca. 1600 Atm. Es erfordert daher eine ganz erhebliche prozentuelle Genauigkeit, wenn man den danebenstehenden Druck p, falls er von der Grössenordnung einer Atmosphäre ist, noch richtig berechnen will. Zur Berechnung von sehr kleinen Drucken wird man genauer die Funktion $F(\varrho)$ durch Interpolation aus einer Tabelle wie die Nr. 15, Reihe 2 oder 3, berechnen, die jedoch nach kleinern Intervallen fortschreitet, oder man müsste $F(\varrho)$ durch eine mehrkonstantige Formel darstellen. Für diejenigen Werte von $F(\varrho)$, die sich aus der algebraischen Darstellung vollkommen genau ergeben, lassen sich natürlich auch, vorausgesetzt, dass die graphische Integration der Temperaturfunktion ganz genau ist, die p-Werte für kleine Volumina mit genügender Genauigkeit berechnen.

Es sollen nun noch einige theoretische Folgerungen der Zustandsgleichung (25)—(27) betrachtet werden. Zunächst nimmt für sehr hohe Temperaturen die linke Seite der Gleichung die Form $p + \frac{a}{v^2}$ an, wo a eine Konstante ist. Dieses Verhalten stimmt mit der Forderung der kinetischen Theorie überein, nach der mit steigender Temperatur die Verteilung im Innern einer Substanz und daher auch das Virial der

Anziehungskräfte sich dem Wert nähert, der bei gegenseitiger Kompensation der Kräfte gelten würde; dieser Wert aber ist durch die van der Waalssche Theorie gegeben. Für grosse Dichten und tiefe Temperaturen, für die ja auch eine erhöhte Kompensation der Kräfte im Innern eintritt, nähert sich unsere Gleichung ebenfalls einem konstanten Grenzwert, da der Ausdruck $\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^9}$ dann eine sehr kleine Grösse wird, und das Integral $T \cdot \int\limits_T^\infty \frac{e^{-bT^4}}{T^2} dT$ nach 1 konvergiert. Schliesslich nimmt auch für grosse Volumina die linke Seite einen konstanten Wert an, da in diesem Falle sich der Bruch $\frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \cdot \varrho^9}$ dem konstanten Werte ϱ_0 nähert. Es treten also auch in allen diesen Grenzfällen nirgends Glieder auf, die unendlich gross werden, was von grosser praktischer Bedeutung ist und vermuten lässt, dass sich die Form unserer Gleichung auch auf sehr tiefe Temperatur übertragen lassen wird.

Von grossem theoretischen Interesse ist noch die Frage, ob unsere Funktion $F(\varrho)$ wenigstens bis zu einem gewissen Grade mit der theoretisch ermittelten Funktion (5) auf Seite 433 übereinstimmt. Dies muss der Fall sein, da sie in Gleichung (25) für sehr hohe Temperaturen die einzige „Volumenfunktion" ist. Allerdings ist zu bemerken, dass diese Anwendung auf sehr hohe Temperaturen eine weitgehende Extrapolation dieser Gleichung bedeutet. Trotzdem ist in der Form eine überraschende Übereinstimmung vorhanden. Bricht man in der Reihe für $F(\varrho)$ die Entwicklung nach dem quadratischen Gliede ab, und berechnet sich b für das Volumen $v = 5$, so erhält man die Darstellung $1 + \frac{3{\cdot}445}{v} + {}^5/_8 \cdot \frac{3{\cdot}445^2}{v^2}$.
Diese Reihe gibt nun die Funktion $F(\varrho)$ für $v = 2{\cdot}5$ und alle grössern Volumina mit sehr grosser Genauigkeit wieder; die Abweichungen sind zum Teil viel kleiner als $1\,^0/_0$. Jedoch gilt diese gute Darstellung nicht mehr für die kleinsten Volumina bis $v = 1{\cdot}6$ ccm. Hier fällt $F(\varrho)$ zu klein aus. Berücksichtigt man nun nur noch das nächste Glied der Reihenentwicklung $0{\cdot}2869 \cdot \frac{b^3}{v^3}$, so ergeben sich zwar ziemlich gute Übereinstimmungen für die kleinsten und grössten Volumina, zwischen $v = 2{\cdot}5$ bis $v = 4$ findet sich jedoch eine systematische Abweichung von 5 bis $10\,^0/_0$. Man wird daher zur vollkommen genauen Darstellung der $F(\varrho)$-Funktion versuchen müssen, noch weitere Glieder der Reihenentwicklung zu berechnen. Was aber die Grösse des hieraus folgenden b-Wertes anbetrifft, so bedarf diese Frage noch näherer Diskussion.

V. Teil.

Gültigkeit des Ausdrucks $a = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ für andere Substanzen.

Zum Schluss soll noch kurz gezeigt werden, dass der Ausdruck, aus dem durch Integration die Zustandsgleichung für Isopentan gewonnen wurde, auch für andere Substanzen Gültigkeit hat. Derselbe hatte für eine Isotherme die Form (vgl. S. 458ff.):

$$-\frac{\partial U}{\partial \varrho} = a = \left(T \frac{dp}{dT} - p\right) v^2 = a_1 + b_1 \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \,.\, \varrho^n}.$$

Nun hat Reinganum[1]) den Wert a nach den Beobachtungen von Ramsay und Young sowie Amagat für Äthyläther, Kohlensäure und Äthylen berechnet. An diesen Werten, die graphisch aufgezeichnet und ausgeglichen wurden, soll nun geprüft werden, ob sich der Ausdruck a auch für diese Substanzen in der obigen Form befriedigend darstellen lässt. Zu diesem Zwecke wurden die Werte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingezeichnet; sie ergaben der a-Kurve des Isopentans ganz analoge Kurven. Das Minimum konnte aus der Kurve hinreichend genau bestimmt werden. Der Wert für $\varrho = \varrho_0$ wurde ungefähr in demselben Verhältnis zu $\varrho_{\text{Min.}}$ gewählt wie bei Isopentan. Es ergaben sich für alle drei Substanzen recht gute Darstellungen (vgl. die Tabellen 17 bis 19), und zwar:

Für Äthylen:

$$a = 1016 + 1{\cdot}898 \, \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \,.\, \varrho^8}; \quad c = 0{\cdot}0_{19}2945;$$

$$\varrho_{\text{Min.}} = 240; \quad \varrho_0 = 150{\cdot}7;$$

für Äther:

$$a = 2980 + 9427 \, \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \,.\, \varrho^8}; \quad c = 5950;$$

$$\varrho_{\text{Min.}} = 0{\cdot}333; \quad \varrho_0 = 0{\cdot}2092;$$

für Kohlensäure[2]):

$$a = 880 + 2{\cdot}45 \, \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \,.\, \varrho^8}; \quad c = 0{\cdot}0_{19}1905;$$

$$\varrho_{\text{Min.}} = 312; \quad \varrho_0 = 196.$$

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 18, 1010 u. 1011 (1905).

[2]) Für Kohlensäure gilt auch nachfolgende Darstellung:

$$a = 900 - 2{\cdot}43 \, \frac{\varrho_0 - \varrho}{1 + c \,.\, \varrho^8}; \quad c = 0{\cdot}0_{22}4654;$$

$$\varrho_{\text{Min.}} = 316{\cdot}4; \quad \varrho_0 = 190.$$

Siehe Tabelle 19, 5. bis 8. Reihe. Die beobachteten Werte wurden hier ausge-

Es ist somit eine sehr gute Übereinstimmung vorhanden und daher auch wahrscheinlich, dass sich auch für diese Stoffe thermodynamische Zustandsgleichungen finden lassen, die dieselbe Form wie diejenige für Isopentan haben.

Tabelle 17.

$10^5 . a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 . 10^5$ **bei konstanter Temperatur für Äthylen.**

Das Volumen ist in Bruchteilen des Volumens bei 0° und Atmosphärendruck, der Druck in Atmosphären gemessen.

ϱ	berechnet	beobachtet	Differenz in %
350	966	970	$-{}^4/_9$
300	919	940	-2
$240_{\text{Min.}}$	888	888	0
200	913	920	${}^7/_9$
100	1112	1112	0
0	1302	[1302]	—

Tabelle 18.

$a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ **bei konstanter Temperatur für Äther.**

Das Volumen ist in Kubikzentimeter pro Gramm, der Druck in Millimeter Quecksilber gemessen.

ϱ	berechnet	beobachtet	Differenz in %
0·4	2420	2487	$2^1/_2$
0·333	2366	2366	0
0·25	2628	2656	1
0·1	4008	4000	${}^1/_5$
0	4950	(4950)	—

Tabelle 19.

$a = \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 . 20^5$ **bei konstanter Temperatur für Kohlensäure.**

Die Einheiten sind dieselben wie in Tabelle 17.

ϱ	ber.	beob.	Differenz in %	ϱ	ber.	beob.	Differenz in %
—	—	—	—	500	891	896	—
400	843	820	$+2^1/_2$	400	860	840	$2^1/_2$
312	776	776	0	316·4	776	776	0
250	778	800	$-2^1/_2$	250	777	790	2
150	992	968	$+2^1/_2$	150	997	990	${}^7/_9$
100	1115	1110	$+{}^1/_2$	100	1119	1110	${}^9/_{11}$
0	1360	[1362]	—	0	1362	[1362]	—

glichenen Kurven entnommen. Auch für Äthylen und Äther erhält man gute Darstellungen mit $n = 9$, also wie bei Isopentan. Wie schon erwähnt, muss die nähere Wahl in Rücksicht auf die Temperaturkoeffizienten erfolgen, worauf aber bei obigen Substanzen noch nicht eingegangen ist.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die von uns gefundene Form für $\frac{\partial c_v}{\partial \varrho}$ erkennen lässt, dass unsere Zustandsgleichung zu dem Spezialfall II der beiden Typen von Zustandsgleichungen gehört, die Herr A. Wassmuth[1]) in einer interessanten Abhandlung aufgestellt hat. Es ist nämlich $\frac{\partial c_v}{\partial v}$ das Produkt einer reinen Volumen- mit einer reinen Temperaturfunktion.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Überblick über die Theorie der Zustandsgleichung von Herrn Reinganum gegeben, wie er sie namentlich in seiner Dissertation auseinandergesetzt hat, und auf die Punkte hingewiesen, wo eine weitere Vervollständigung einsetzen kann.

2. Es wurden an Isopentan Verdampfungswärme, spez. Wärme des Dampfes bei zwei verschiedenen Temperaturen und spez. Wärme im flüssigen Zustand gemessen.

3. Es wurde für den Energieinhalt von Isopentan eine Gleichung aufgestellt, aus der sämtliche kalorischen Daten dieser Substanz, sei es, dass sie direkt bestimmt sind oder sich aus den von S. Young gegebenen Isothermen thermodynamisch ableiten lassen, befriedigend wiedergegeben werden.

4. Es wurde aus dem genannten Energieausdruck durch Integration die Zustandsgleichung von Isopentan gewonnen und die dabei auftretende Volumenfunktion empirisch bestimmt. Energieausdruck wie Zustandsgleichung schliesslich haben Formen, wie sie von der Theorie von Reinganum vorausgesehen werden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. M. Reinganum, ausgeführt. Für das vielfache Interesse und die Förderung, die er im Laufe der Untersuchung jederzeit mir zuteil werden liess, sei es mir gestattet, ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

1) A. Wassmuth, Über den Zusammenhang zwischen der gewöhnlichen und der kanonischen Form der Zustandsgleichung. Ann. d. Phys. [4] **30**, 381 (1909).

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. B., den 1. März 1910.

Über den osmotischen Druck der Kolloide.

Zweite Mitteilung:

Der osmotische Druck einiger Farbstofflösungen.

Von

Wilhelm Biltz und **Arved von Vegesack.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 5. 10.)

Inhalt:

In unsern Kenntnissen über die Natur der Lösungen besteht eine Lücke, die von den Ergebnissen der Ultramikroskopie und den Resultaten der indirekten osmotischen Methoden begrenzt ist. Dieses Gebiet der amikroskopisch gelösten Stoffe mit hohem Molekulargewicht aufzuklären sind direkte Messungen des osmotischen Druckes wohl am ehesten berufen. In unserer frühern Mitteilung[1]) über diesen Gegenstand war über die osmotische Methodik abgehandelt worden und als Ergebnis einer Anzahl von Messungen an mehr oder minder elektrolythaltigen Kolloiden mitgeteilt worden, wie sehr kristalloide Lösungsgenossen trotz ihrer Dialysierbarkeit die Messungen beeinflussen können. Wohldefinierte, unveränderliche osmotische Drucke konnten bei den gewählten Beispielen nicht erhalten werden, wie denn streng genommen eine kolloidale Lösung überhaupt kein zeitlich unveränderliches Gebilde darstellt.

Der früher gegebenen Literaturübersicht sind noch einige Ergänzungen zuzufügen. J. Duclaux[2]) veröffentlichte seine Leitfähigkeitsmessungen und osmotischen Untersuchungen ausführlich in einer zusammenfassenden Studie über die Theorie der Kolloide. Es wurde,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68,** 357 (1909).

[2]) Journ. chim. Physique **7,** 405 (1909).

wie früher, der Wirkungsgrad der durch Filtration erhaltenen „intermicellaren“ Flüssigkeit von dem der unfiltrierten abgezogen und der des Kolloids als Differenz betrachtet. Das Ergebnis erscheint auffällig: Sowohl Leitfähigkeit, wie osmotischer Druck wachsen schneller, als die Konzentration. Naheliegend ist wohl die Erklärung, nach der die Zusammensetzung des Filtrats eines Hydrosols nicht völlig der wirklichen intermicellaren Flüssigkeit entspricht, sondern in offenbar komplizierter Weise von der Art und Konzentration der Lösung abhängt; dass insbesondere von konzentrierten Kolloiden eine absolut gerechnet grössere Elektrolytmenge zurückgehalten wird, als von verdünntern.

Die Schwierigkeit, auf dem Wege der Filtration ein passendes Aussenwasser zu erhalten, haben schon vor längerer Zeit B. Moore[1]) und seine Mitarbeiter bei Untersuchungen betont, deren klare Erkenntnisse auch im übrigen von den meisten folgenden auf diesem Gebiete nicht übertroffen worden sind. An dem Beispiel des Eiweisses wurde einwandsfrei gezeigt, dass kolloidale Lösungen einen reellen osmotischen Druck besitzen, der dem Eiweiss als solchem und nicht begleitenden Stoffen zuzuschreiben ist. Die Grösse des „solution aggregat“, d. h. des in Lösung vorhandenen Komplexes von Eiweissmolekülen wächst mit dem Salzgehalt und mit der Temperatur und sinkt unter dem abbauenden Einflusse von Alkali. E. W. Reid[2]) hatte aus dem Verhalten sehr sorgsam gereinigten Eiweisses folgern zu müssen geglaubt, der reine Proteïnstoff besitze keinen messbaren Druck. Moore legte in Gemeinschaft mit H. E. Roaf dar, wie eine extreme Reinigung einen Denaturierungsprozess des Eiweisses vorstelle, indem dem Eiweiss die Kristalloide, die nicht als „Verunreinigung“, sondern als „integral constituents“ der Kolloide aufzufassen seien, entzogen werden. So ist es die Funktion der Kristalloide, das Kolloid zu stabilisieren, die der Kolloide, das Kristalloid durch Adsorption nicht dialysierbar zu machen. Die Untersuchungen über die Beziehungen von Elektolyten zu dem Lösungszustande des Eiweisses wurden in detaillierterer Weise von Roaf[3]) weitergeführt. Die Molekulargrösse des Hämoglobins hatte sich nach Reid zu ca. 65000 ergeben. Hüfner und Gansser[4]) ermittelten den Wert 15000 bis 16000, der sich mit der aus dem Eisengehalte des

---

[1]) Leider sind diese bedeutungsvollen Arbeiten an für uns schwer zugänglichen Stellen veröffentlicht. B. Moore und W. H. Parker, The Amer. Journ. of Physiology **7**, 261 (1902).

[2]) Journ. of Physiology (London) **33**, 12 (1905/06).

[3]) L. Adamson und H. E. Roaf, Bio-Chemical Journ. **3**, 422 (1908).

[4]) Archiv f. Physiologie 209 (1907).

Stoffes geschätzten Zahl deckt. Roaf[1]) konnte diese Werte bestätigen, untersuchte aber ferner systematisch, wie sich der Druck unter verschiedenen Bedingungen ändert. Säure und Alkali erhöhen den Druck; Salze erniedrigen ihn, wie zu erwarten war. Das Auftreten höherer Drucke, als sie dem berechneten Molekulargewichte entsprechen, wird auf eine Dissociation ionisierbarer Hämoglobinsalze zurückgeführt; eine solche Erklärung dürfte freilich nach unsern nachfolgenden Erfahrungen nicht haltbar sein.

Die Substanzen, die zu diesen mehr nach physiologisch-chemischen Gesichtspunkten ausgeführten Untersuchungen dienten, sind, wie das Problem es mit sich brachte, von unbekannter chemischer Konstitution, und wir wissen nicht oder, wie beim Hämoglobin, nur auf unsicherer Grundlage, wie gross der Minimalbetrag des einzelnen Moleküls im chemischen Sinne ist. W. M. Bayliss[2]) untersuchte daher als Kolloid bekannter chemischer Beschaffenheit das Kongorot; hier war ein Vergleich der osmotisch gefundenen Werte mit der aus der chemischen Zusammensetzung abzuleitenden Molekulargrösse möglich und somit eine Prüfung der Brauchbarkeit der osmotischen Methodik für Kolloide gegeben. Die Arbeit erschien etwa gleichzeitig mit unserer ersten Mitteilung. Die beiderseitigen Ergebnisse wichen vollständig voneinander ab. Bayliss fand für Kongorot 88 bis 97 % des von der Formel geforderten Molekulargewichtes. Wir hatten für das dem Kongorot nahe verwandte Benzopurpurin einen längere Zeit konstanten osmotischen Druck nicht erhalten können. Berücksichtigt man, dass nach Knecht[3]) Farbstoffe vom Typus des Kongorotes hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit und ihrer Diffusionsgeschwindigkeit in Lösungen von 100°, sowie ihren ebullioskopisch gemessenen Molekulargrössen nach sich wie Elektrolyte verhalten, und zieht man schliesslich noch die Ergebnisse von Siedentopf[4]) hinzu, der unter dem Cardioidultramikroskop neuer-

[1]) Quarterly Journ. of Experimental Physiology **3**, 75 (1910). Vgl. ferner: H. E. Roaf, „The relation of proteins to crystalloids. II. The osmotic pressure of ionising salts of serum-proteins. Quarterly Journ. of Experimental Physiology **3**, 171 (1910); B. Moore und H. E. Roaf, On the equilibrium between the cell and its environment in regard to soluble constituents with special reference to the osmotic equilibrium of the red blood corpuscle. Biochem. Journ. **3**, 55 (1907); B. Moore und D. Bigland, The equilibrium between varying concentrations of acids and alkalies and the proteins of the serum and other colloids, with a discussion of the nature of colloidal reaction and adsorption. Bio-Chemical **5**, 32 (1909).

[2]) Proc. Royal Soc. **81**, 269 (1909); Kolloid-Ztschr. **6**, 23 (1910).

[3]) E. Knecht und J. P. Batey, Soc. of Dyers and Colourists (1909) July, **25**, Nr. 7.

[4]) Kolloid-Ztschr. **6**, 3 (1910); Verh. d. d. physik. Ges. **12**, 1 (1910).

dings demonstrierte, wie unter Umständen Benzopurpurinlösungen zahllose, grün erscheinende, wirr durcheinander geschlungene, lichtempfindliche Fädchen enthalten, dann hat man ein Beispiel, bis zu welchem Reiz des Widerspruchsvollen ein kolloidchemisches Problem sich zuspitzen kann.

Die von uns verwandten Farbstoffe waren Kongorot, Nachtblau und Benzopurpurin. Die Ergebnisse sind im folgenden nach den Eigenschaften geordnet, die die Lösungen dieser Stoffe mit den Kristalloiden teilen, und denjenigen, die mehr als spezifische Kolloideigenschaften bezeichnet werden können.

I. Methodik.

Der früher von uns verwendete Apparat konnte vereinfacht werden. Wie Messungen der Leitfähigkeiten und der Drucke elektrolythaltiger Lösungen während der Dialyse gezeigt hatten, bildete die den Netzkorb schliessende Glashaube ein Reservoir für Elektrolyt, der von hier aus, besonders wenn das obere Blatt des verwendeten innern Rührers sie weitgehend von unten abschloss, nur äusserst langsam fortdiffundieren konnte. So war ein Oscillieren von Steighöhe und Leitfähigkeit zustande gekommen, das davon abhing, ob das Rührwerk in Betrieb war oder nicht. Der Ausgleich des Dialysierbaren, soweit es sich im Netzkorbe, allseitig von Aussenwasser umgeben, befand, erfolgte indessen so schnell, dass eine Rührvorrichtung sich überhaupt als überflüssig erwies, wenn ein toter Raum in der Anordnung vermieden wurde. Zum Verschluss des Netzkorbes bei den jetzigen Versuchen diente ein nur ganz flach trichterförmig gestalteter Messingdeckel, der zwei kurze Rohransätze zur Aufnahme der Steigröhren und eine Führungsvorrichtung für eben diese trug (Fig. 1). Das unedle Metall wurde vernickelt, und die Lösung so vor Veränderungen geschützt. Als Träger der Membran empfiehlt sich nach wie vor nur Platin, das man durch Ausglühen von den Resten gebrauchter Membranen befreien kann. Zur Verbindung der Steigröhren mit den Rohransätzen des Deckels dienten kurze, dickwandige Gummischlauchstücke, die wie Stopfen knapp in die Ansätze hineinpassten. Die Herstellung des Kollodiums, die Befestigung zwischen Deckel und Netzkorb, die Aufstellung des montierten Apparates im Becherglase und Thermostaten und die kathetometrische Ablesung erfolgte wie früher. Zu jedem Versuche wurde eine neue sorgfältig ausgewaschene Membran benutzt. Die Versuchstemperaturen betrugen 25, 50, 70 und 0°.

Die Arbeitsweise wurde gegen die ältern Versuche in zwei wesentlichen Punkten abgeändert. Um alle Schwierigkeiten beim Ausgleich

der freien Elektrolyte zu vermeiden, wurde ein Aussenwasser benutzt, das die gleiche oder eine um ein geringes höhere Leitfähigkeit besass, als die zu messende Lösung. Da die Elektrolyte des Aussenwassers mit denen der Lösung artgleich sein mussten, benutzte man zur Herstellung des gleichen Elektrolytgehaltes ein stark eingeengtes Dialysat, das präparativen Dialysen des betreffenden Kolloides entstammte und tropfenweise destilliertem Wasser zugefügt wurde, bis die gewünschte Leitfähigkeit erreicht oder eben überschritten war. Welche Konsequenzen dieses Verfahren mit gleichleitendem Aussenwasser für den osmotischen Druck von Kolloiden hat, die, wie die Farbstoffe, selbst Elektrolyte sind, wird bei den Versuchsergebnissen erläutert werden. Ganz allgemein bietet es den Vorteil, die Versuche zu beschleunigen.

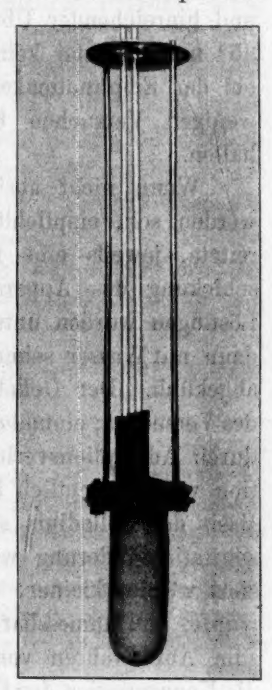


Fig. 1.

Zweitens wurde, nachdem offensichtlich geworden war, wie stark besonders elektrolythaltige Kolloide altern, die Beobachtung jedes Versuches nur bis zur Überschreitung einer maximalen Steighöhe ausgedehnt und als osmotischer Druck das Maximum notiert. Die Kurve, Steighöhe, Zeit, stellt im allgemeinen anfänglich nahezu eine Gerade dar, die in eine mässig gekrümmte, dann einige Zeit horizontale und schliesslich sehr schwach abfallende Linie sich fortsetzt. Die Zeit, nach welcher das Maximum erreicht ist, wächst vor allem mit der Stärke der Membran. Eine besondere Beziehung zwischen dieser Zeitdauer und dem Betrage der maximalen Steighöhe trat nicht zutage. Bei 0° war sie doppelt bis dreifach solang, als wie bei höhern Temperaturen. Für die Beurteilung der Erreichung und Überschreitung des Maximums war es nützlich, dass die kathetometrische Ablesung 0·01 mm erkennen liess, obwohl eine solche Messgenauigkeit in Anbetracht der Grösse der sonstigen Versuchsfehler natürlich unnötig war. Vielfach fiel die Erreichung des Maximums in die Nacht- oder frühen Morgenstunden; es war in solchen Fällen bequem, wenn die Farbstofflösung in ihrer maximalen Höhe einen Ring von adsorbiertem Farbstoff an der Glasrohrwandung zurückliess und somit eine ständige Überwachung des Versuches überflüssig machte. 50 bis 70° warme Nachtblaulösungen veränderten sich in den Steigröhren durch Verdunstung

oder durch Einwirkung der Atmosphäre leicht in dem obern Teile der Flüssigkeitssäule und verschmierten das Steigrohr. Ein Abschluss der Flüssigkeitssäule durch einen Tropfen Paraffin half dem ab.

Vor Beginn und nach Schluss jedes Versuches wurden die Leitfähigkeiten der Lösung und des Aussenwassers bei der Temperatur des Versuches gemessen. Selbstverständlich musste das Aussenwasser farblos sein, als Beweis für die Zuverlässigkeit der Membran.

Bei Verwendung nach der frühern Vorschrift bereiteten Kollodiums und hinreichender Übung pflegen die Versuche bei Temperaturen von 25° und darunter keinen Unfällen ausgesetzt zu sein. Bei 50° glückten bei der Empfindlichkeit der Membran nur etwa die Hälfte. Von den wenigen Versuchen bei 70° wurde nur ein brauchbarer Wert erhalten.

Wenn nicht absichtlich der Einfluss des Alterns berücksichtigt werden soll, empfiehlt es sich stets, aus festen Substanzen frisch bereitete, jeweils eine möglichst gleiche Anzahl von Stunden vor Beschickung des Apparates hergestellte Lösungen zu verwenden. Die Lösungen wurden unter Rückflusskühlung eben zum Sieden erhitzt und dann mit Wasser schnell auf Zimmertemperatur, bzw. die des Versuches abgekühlt. Der Gehalt an gelöster Substanz verringert sich während des Versuches; einmal durch das eindringende Aussenwasser und zweitens durch Adsorptionsverlust an die Membran. Der Verlust durch Adsorption war beträchtlich bei dem leicht hydrolysierbaren Nachtblau, dessen Basis das Kollodium stark anfärbt. Die Hydrolyse und somit die Konzentrationsänderung war also gross, wenn gegen reines Wasser dialysiert wurde, kleiner, wenn ein gleichleitendes Aussenwasser verwandt wurde, und unmessbar klein, wenn man Membranen ohne Aussenwasser zum Aufbewahren von Nachtblaulösungen benutzte. Am besten wird die Konzentration der Lösung nach Überschreitung der maximalen Steighöhe kolorimetrisch mit der Ausgangslösung verglichen und danach zur Berechnung korrigiert. Anfänglich war dies versäumt worden, und es musste die Korrektur auf Grund einer Tabelle angebracht werden, die die Konzentrationsänderung als empirische Funktion der Stärke der Ausgangslösung enthielt. Die Konzentrationsangaben beziehen sich stets auf den Farbstoff selbst; dort, wo ein stark salzhaltiger Farbstoff benutzt wurde, musste von der Einwage der Gehalt an Salz subtrahiert werden.

II. Osmotische Eigenschaften, die Farbstofflösungen mit Kristalloiden gemeinsam haben.

1. Kongorot.

Als Ausgangsmaterial diente ein käufliches Kongorot, das durch etwa dreitägige Dialyse seiner konzentrierten Lösung von beigefügten Salzen befreit wurde. Aus der Lösung wurde das Farbsalz durch Eindampfen, Zerreiben und Trocknen des Eindampfrückstandes als Pulver von einer etwas tiefer roten Farbe, als sie das käufliche Präparat hatte, erhalten (Präparat A). Auch die dialysierte Lösung besass eine dunklere Farbe als die ursprüngliche. Eine zweite Probe wurde 5—6 Tage dialysiert; sie war wesentlich dunkler geworden und hinterliess einen dunkelgrün metallisch aussehenden Trockenrückstand (Präparat B). Durch Aufkochen dieser Präparate mit Wasser konnten indessen beide mit der ursprünglichen Farbe des Kongorots in Lösung geführt werden[1]).

Die Aschenbestimmung von Präparat A ergab 20·4% Na_2SO_4; aus $C_{32}H_{22}N_6S_2O_6Na_2$ berechnet sich 20·4%. Durch weitere Dialyse der konzentrierten Lösung gegen Wasser verändert sich die Lösung, wie die Leitfähigkeit anzeigt, nicht mehr erheblich. Eine 0·00180-norm. Lösung ergab $K_A = 0{\cdot}000312$; $K_B = 0{\cdot}000312$; eine 0·00359-norm.

[1]) Die Veränderung der Farbtiefe von Farbstofflösungen bei der Dialyse war bereits in der ersten Abhandlung beschrieben worden. Es ergab sich jetzt, dass sie in engem Zusammenhange mit dem Kohlensäuregehalte der Atmosphäre steht. Wurde die Dialyse in kohlensäurefreier Atmosphäre vorgenommen, so trat innerhalb dreier Tage keine Veränderung ein, während ein Parallelversuch an freier Luft eine solche zeigte, und ein Versuch in einer Atmosphäre reiner Kohlensäure die Umwandlung in eine tiefbraunrote bis schwarzrote Farbe schon nach 24 Stunden erkennen liess. Konzentrierte Lösungen von Kongorot schieden, ohne dass dialysiert wurde, beim Einleiten von Kohlensäure ein schwarzrotes Gel ab. In einem Strom von Sauerstoff, Wasserstoff oder kohlensäurefreier Luft behielten sie ihre unveränderte Farbe tagelang bei. Da quantitative Versuche über den Gehalt an aufgenommener Kohlensäure gegenüber dem Gehalte kohlensauren Wassers eher eine Abnahme als eine Zunahme anzeigten, so kann es sich nicht um eine Verbindung des Gases mit dem Farbstoff, sondern eher um ein Beispiel gegenseitiger Löslichkeitsbeeinflussung handeln. So erklärt sich die Regenerierung der ursprünglichen Lösung durch Aufkochen, und es finden die früher veröffentlichten Ergebnisse ihre Deutung, wonach eine langsame Rückumwandlung durch die Einwirkung des Rührens im Osmometer eintrat, aber ausblieb, wenn man die Probe verschlossen bei derselben Temperatur beliess. Dass die braunschwarzen Lösungen ultramikroskopisch trüber waren, steht mit der beginnenden Gelbildung und den Alterungserscheinungen bei der Dialyse in Zusammenhang, die natürlich nicht aufgehoben werden, wenn die Lösung im Osmometer durch Rühren ihre rote Farbe wieder erhält, die aber wohl verschwinden, wenn die Lösung durch Kochen regeneriert wird. Vgl. S. 371 der zitierten Abhandlung.

Lösung $K_A = 0.000568$; $K_B = 0.000528$. Für die Versuche wurde Präparat A in abgewogenen Mengen durch kurzes Aufkochen gelöst. Präparat B bedurfte zur Auflösung mit der ursprünglichen Farbe zweistündigen Kochens am Rückflusskühler. Die Versuche 1 bis 9 der Tabelle 1 beziehen sich auf Präparat A; 10 bis 11 auf B. Die Zeit, nach der die maximale Steighöhe erreicht war, betrug im Mittel 12 Stunden.

Tabelle 1.

Reines Kongorot.

$t = 25^{\circ}$.

	Anfangswerte . 10^3				Endwerte . 10^3					
	Normalität	K_{innen}	K_{aussen}	λ	Normalität	K_{innen}	K_{aussen}	p	M	$\frac{K}{\Delta_K}$
1.	0·539	0·109	0·110	101	0·517	0·143	0·114	4·15	2190	3·21
2.	1·08	0·2025	0·205	94	0·959	0·266	0·203	8·15	2060	3·16
3.	1·44	0·257	0·257	89	1·29	0·336	0·256	10·24	2210	3·25
4.	1·80	0·312	0·312	86·5	1·72	0·407	0·310	14·00	2160	3·28
5.	2·155	0·364	0·364	84·5	1·96	0·478	0·364	14·62	2350	3·19
6.	2·87	0·462	0·466	80·5	2·70	0·622	0·461	18·70	2530	2·89
7.	3·23	0·508	0·515	78·5	2·94	0·688	0·512	21·55	2390	2·82
8.	3·59	0·568	0·570	79	3·41	0·737	0·559	25·04	2390	3·36
9.	4·31	0·654	0·654	76	3·92	0·861	0·643	25·30	2720	3·16
								Mittel	2333	3·16
10.	1·80	0·314	0·314	87	1·57	0·417	0·309	12·96	2130	3·04
11.	3·59	0·526	0·528	73·5	2·87	0·715	0·528	23·30	2160	2·79

In der Tabelle sind die Anfangskonzentrationen, wie sie durch Einwage bereitet waren, und die Endkonzentrationen, wie sie durch kolorimetrischen Vergleich ermittelt wurden, in Normalitäten ausgedrückt, wobei das Formelgewicht des Kongorots zugrunde gelegt wurde. Die Leitfähigkeiten K_{innen} und K_{aussen} beziehen sich auf die Farbstofflösung und das Aussenwasser. p bedeutet die osmotische Steighöhe in cm Flüssigkeitssäule. Eine Reduktion auf die Dichte des Wassers ist nicht vonnöten. M ist das aus der Gasgleichung berechnete Molekulargewicht. Wenn im Volumen v ein Mol gelöst ist, so wird der in cm Wassersäule gerechnete Druck $p_{ber.} = \frac{84{\cdot}6 \,.\, T}{v}$. Unter Zugrundelegung des Formelgewichtes 696 leitet sich somit M aus der Beziehung ab:

$$\frac{p_{ber.}}{p_{beob.}} = \frac{M}{696}.$$

Betrachtet man zunächst die Äquivalentleitfähigkeit λ frischer Kongorotlösungen, so erweist sich der Farbstoff als ein starker Elektrolyt. Herr Dr. Pfenning bestätigte dies hier durch Messungen, für die nicht

jede Lösung besonders bereitet, sondern, wie üblich, durch Verdünnung im Leitfähigkeitsgefäss erhalten war.

v	32	64	128	256	512	1024	2048
λ	58·7	64·3	71·0	79·3	87·6	96·1	106·5

In Übereinstimmung hiermit stehen die Zahlen Knechts[1]) für Benzopurpurin bei 18°

λ	200	400	800	1600
v	72·7	83·4	93·0	102·6

und damit auch die Folgerung Knechts: Diese Farbstoffe sind als Natriumsalze von Sulfosäuren weitgehend in Natrium- und Farbstoffionen dissociiert. Aus der Leitfähigkeit bei der grössten Verdünnung $\lambda = 106$, und der Beweglichkeit des Natriumions 49 (25°) würde für die Beweglichkeit des Kongorotions 57 folgen. Die Zahl erscheint auffällig hoch für ein Ion vom Gewicht 650; sie ist aber plausibel, wenn man nach den von Bredig[2]) zusammengestellten Regeln berücksichtigt, dass für zweiwertige Ionen mit 30 bis 40 Atomen die Beweglichkeit etwa 40 beträgt, und eine weitere Zunahme der Ionengrösse nur verhältnismässig wenig ausmacht. Ferner vergrössert nach Bredig die Symmetrie eines Ions seine Beweglichkeit. Die Konstitution des Kongorotions ist völlig symmetrisch; und schliesslich erhöht ein Eintritt einer Sulfogruppe beispielsweise an Stelle einer Carboxylgruppe die Beweglichkeit um 10 bis 15°/₀, und Kongorot enthält zwei Sulfogruppen.

Die Drucke p sind in stärkerer Verdünnung der Konzentration proportional, in höherer Konzentration wächst p langsamer als die Normalität. Entsprechend nehmen die Molekulargewichte zu. Der Verlauf der Molekulargewichtswerte ist etwa der gleiche, wie man ihn bei indirekten osmotischen Methoden zu finden pflegt. Hiermit ist die Anwendbarkeit der Gasgesetze auch für Molekulargrössen von den vorliegenden Beträgen erwiesen, wie dies gleich einwandfrei durch indirekte Messungen nicht hätte geschehen können. Eine weitere Dialyse (Versuch 10 und 11, Präparat B) ändert nichts.

Der beobachtete Wert der Molekulargrösse stimmt nun aber keineswegs mit dem einfachen Wert 696, geschweige denn mit einem kleinern, der elektrolytischen Dissociation Rechnung tragenden überein; wohl aber völlig innerhalb der Fehlergrenzen mit dem dreifachen Molekulargewicht 2088. Dies erklärt sich, wenn man die Veränderung der Leitfähigkeiten der Lösungen während des Versuches und die Ergeb-

[1]) Soc. of Dyers and Colourists 1909, July 25, Nr. 7.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 191 (1894).

nisse von osmotischen Messungen gegen reines Aussenwasser zu Rate zieht, und gewährt zugleich einen interessanten Einblick in das Zustandekommen von osmotischen Drucken elektrolytisch dissociierender Stoffe, deren eines Ion sehr gross und unfähig ist, die Kollodiummembran zu durchdringen, während die andern kleiner sind und diffundieren können.

Bayliss hatte, wie zitiert, für Kongorot in vier Versuchen 88 bis 97% des einfachen Wertes erhalten, als er gegen Wasser dialysierte. Die Wiederholung dieser Versuche, die Herr Dr. Pfenning hier nach unserer Methode ausführte, hatte das folgende Ergebnis:

Tabelle 2.

Reines Kongorot gegen reines Wasser.

$K_{H_2O} = 2{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$. $t = 25°$.

	Anfangswerte . 10^3		Endwerte . 10^3				
	Normalität	K_{innen}	Normalität	K_{innen}	K_{aussen}	p	M
1.	0·36	0·0697	0·306	0·0377	0·0097	9·59	560
2.	0·72	0·139	0·619	0·0788	0·0125	18·24	596
3.	1·08	0·202	0·907	0·102	0·0081	23·39	681
4.	1·44	0·256	1·25	0·157	0·0090	37·46	587
5.	1·80	0·317	1·59	0·193	0·0065	44·93	612
6.	2·155	0·369	1·87	0·245	0·0075	57·03	577
						Mittel:	602

Die Molekulargewichte liegen zwar sämtlich unter dem des Formelgewichtes, das Mittel beträgt 602 statt 696; aber von einem Anzeichen der durch die elektrolytische Dissociation geforderten Halbierung oder Drittelung des Moleküles kann keine Rede sein[1]). Es wirkt somit ein Elektrolyt innerhalb einer Membran, welche nur die eine Ionengattung zurückhält, nur durch die Anwesenheit eben dieser Ionengattung und demnach nur so stark, wie das nicht dissociierte Molekül, wenn jedem Molekül ein nicht dialysierendes Ion entspricht. Die elektrolytische Dissociation solcher Elektrolyte könnte auf direktem, osmotischem Wege nicht entdeckt werden; es ist nach diesem Ergebnis somit nicht begründet, wie Roaf es vorschlug, osmotisch gefundene niedrigere Molekulargewichte, als die Theorie sie fordert, auf elektrolytische Dissociation von Alkalisalzen zurückzuführen. Als Deutung unseres Ergebnisses möchten wir die folgende vorschlagen: Das Eindringen von Aussenwasser durch die Membran

[1]) Nach der Siedemethode fand dagegen Knecht für Benzopurpurin statt 756 die Werte 370 und 412. Hier macht sich die elektrolytische Dissociation also geltend. Soc. of Dyers and Colourists **25**, Nr. 7, July 1909.

ist die reactio auf die actio der Stösse der nicht passierenden Moleküle auf die Innenwand. Im Gleichgewichtszustande müssen dabei die Molekülgattungen, für welche die Membran permeabel ist, unwirksam sein; selbst dann, wenn sie in Wirklichkeit die Membran gar nicht passieren, sondern durch die elektrische Anziehung der entgegengesetzt geladenen Riesenionen daran verhindert werden. Anders ist natürlich die Sachlage, wenn es im Innern der Membran frei dialysierende überschüssige Elektrolyte gibt; vor Erreichung des Endzustandes kann die dem Elektrolytkonzentrationsgefälle innen zu aussen folgende Elektrolytströmung sehr wohl einen osmotischen Druck vortäuschen. Das jetzige Ergebnis, das sich auf einen Gleichgewichtszustand teilweise dialysierbarer Elektrolyte bezieht, steht also mit dem frühern über die osmotische Wirksamkeit vollkommen dialysierbarer Fremdelektrolyte, die neben Kolloiden sich in Lösung befinden, nicht im Widerspruch. Wie der Vergleich der Leitfähigkeiten in Tabelle 2 K_{innen} (Anfangswert) gegen K_{innen} (Endwert) lehrt, findet übrigens bei der Dialyse von verdünnten Kongorotlösungen gegen reines Wasser eine wohl wesentlich durch Hydrolyse veranlasste Elektrolytabgabe statt, wie sie bei der präparativen Dialyse konzentrierterer Lösungen nicht in dem Masse wahrnehmbar war. Mit diesem Elektrolytgefälle könnten die etwas zu niedrig gefundenen Werte in Zusammenhang stehen.

Verwendet man nunmehr ein gleichleitendes, artgleiches Aussenwasser, so wird dadurch der osmotische Druck des Innern zum Teil kompensiert; es muss also selbst bei vollkommener elektrolytischer Dissociation des Kolloides ein höheres als einfaches Molekulargewicht gefunden werden. Um im einzelnen und quantitativ diese Verhältnisse überblicken zu können, soll ein System betrachtet werden, in welchem drei Moleküle vollständig dissociierten Kongorotes gegen ein gleichleitendes Aussenwasser mit drei Molekülen Natriumsulfat geschaltet ist.

$$\underbrace{3\,\text{Kongorot}'' + 3\,Na^{\cdot} + 3\,Na^{\cdot}}_{\text{innen}} \qquad \underbrace{3\,SO_4'' + 3\,Na^{\cdot} + 3\,Na^{\cdot}}_{\text{aussen}}$$

Hinsichtlich der dialysierbaren Ionen herrscht jetzt kein isotonisches Gleichgewicht; denn innen gibt es deren sechs und aussen neun. Es muss also Elektrolyt von aussen nach innen wandern. Wie es der Wirklichkeit entspricht, wird, da das Aussenwasser in etwa 13 mal grösserer Menge vorhanden ist als die Innenlösung, bei mässiger Erhöhung des innern Elektrolytgehaltes die Konzentration des Aussenwassers hierdurch nicht wesentlich verändert. Man erhält also den Endzustand:

$$\underbrace{\begin{array}{c}3\,\text{Kongorot}'' + 3\,Na^{\cdot} + 3\,Na^{\cdot}\\ + SO_4'' + Na^{\cdot} + Na^{\cdot}\end{array}}_{\text{innen}} \qquad \underbrace{3\,SO_4'' + 3\,Na^{\cdot} + 3\,Na^{\cdot}}_{\text{aussen}}$$

Nunmehr herrscht Isotonie hinsichtlich der dialysierbaren Ionen; aussen und innen sind es je neun. Die Leitfähigkeit im Innern muss also, da an dieser sich auch die nicht dialysierbaren Ionen beteiligen, grösser, und zwar um ein Drittel grösser geworden sein, als anfänglich. Aus Tabelle 1 ersieht man, dass, während die Aussenleitfähigkeit sich nicht wesentlich verändert hat, die Zunahme der innern Leitfähigkeit gegenüber der Anfangsleitfähigkeit ein Drittel beträgt. $\frac{K}{A_k} = 3{\cdot}16$ (Mittel mit Präparat A).

3 Kongorotionen und 6 Natriumionen, also 9 Massenteile, liefern reinem Wasser gegenüber das einfache Molekulargewicht. Durch den Elektrolytgehalt des Aussenwassers sind nunmehr deren sechs kompensiert; man muss also das Dreifache des Molekulargewichtes erhalten, wie es der Versuch ergibt[1]).

Das Ansteigen der Werte in höhern Konzentrationen deutet auf beginnende Polymerisation. Als Associationsfaktor soll der Quotient aus dem gefundenen und dem Dreifachen des nach der Formel berechneten Molekulargewichtes bezeichnet werden. Das Mittel der gefundenen Werte (Präparat A) beträgt 2333, der Associationsfaktor also $\frac{2333}{3\,.\,696} = 1{\cdot}1$. Die Associationsfaktoren von Versuch 10 und 11 sind 1·02 und 1·04. Die mittlere Polymerisation ist also sehr geringfügig. In höhern Konzentrationen ist sie grösser, und hier findet sich, während bisher eine quantitative Übereinstimmung mit den Elementargesetzen der Lösungen zu verzeichnen war, eine erste Andeutung von Unregelmässigkeiten, wie sie besonders die Kolloide zeigen, und wie sie auch bei genauerer Betrachtung der Leitfähigkeitswerte zutage tritt.

Nach der Ostwald-Waldenschen Regel beträgt die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ für ternäre Elektrolyte 22. Für Kongorot folgt aus der im vorstehenden an zweiter Stelle gegebenen Messungsreihe 48. Aus der Literatur finden wir als mittlere Differenz zwischen λ_{1024} und λ_{256} den

[1]) Eine andere Erklärung für die Vergrösserung der Molekulargewichte bei Verwendung gleichleitenden Aussenwassers würde von der associierenden Wirkung der zugefügten Salze ausgehen können, von der im folgenden gesprochen wird. Doch würde auf diesem Wege weder den Leitfähigkeitsbeziehungen, noch der Verdreifachung der Molekulargrösse, noch den Beziehungen zu dem Befunde mit reinem Aussenwasser Rechnung getragen werden.

Wert etwa 5·6; durch Interpolation zwischen den Messungen der Tabelle 1 ergibt sich dieser hier zu 18. Der Abfall der Leitfähigkeit ist für Kongorot und ebenso für Benzopurpurin mit wachsender Konzentration also stärker, als die Erfahrung an andern ternären Elektrolyten erwarten liesse. Nicht nur die Massenwirkung innerhalb des elektrolytischen Gleichgewichtes verringert die Ionenkonzentration, sondern auch die Zusammenlagerung der Einzelmoleküle.

2. Nachtblau.

Nachtblau ist als Salz einer den Triphenylmethanderivaten nahestehenden Basis ziemlich leicht hydrolytisch spaltbar. Hierdurch wird die Deutung der Ergebnisse bis in die Einzelheiten erschwert. Den Berechnungen legen wir die Formel des salzsauren Salzes zugrunde, obwohl, wie die Analyse des Dialysates zeigte, das technische Salz in Wirklichkeit ein Phosphat ist, das ziemlich reichlich organische dialysierbare Fremdstoffe enthält. Auf das Endergebnis, das in den Associationsfaktoren zum Ausdruck kommt, hat bei folgerichtiger Durchführung der Rechnung die Zugrundelegung der Chloridformel natürlich keinen Einfluss. Wie beim Kongorot wurden zwei Präparate, eins durch dreitägige Dialyse (Präparat A) und ein zweites durch siebentägige Dialyse (Präparat B) hergestellt.

Die durch Eindampfen erhaltenen Farbstoffpulver dienten kurz vor jedem Versuche zur Bereitung der Lösungen.

Tabelle 3.

Gereinigtes Nachtblau.

$t = 25^\circ$.

	Anfangswerte . 10^3			Endwerte . 10^3				
	Normalität	K_{innen}	K_{aussen}	Normalität	K_{innen}	K_{aussen}	p	M
1.	1·30	0·0927	0·0956	0·847	0·0822	0·0596	5·81	2120
2.	1·74	0·118	0·119	1·44	0·105	0·0437	12·70	1650
3.	2·17	0·142	0·142	2·17	0·117	0·0513	16·64	1890
4.	2·61	0·167	0·167	2·35	0·142	0·0593	21·99	1550
5.	3·04	0·188	0·188	2·58	0·150	0·0686	20·24	1850
6.	3·91	0·2375	0·239	3·60	0·181	0·0786	25·32	2060
7.	4·34	0·253	0·253	4·13	0·203	0·0900	32·18	1860
8.	5·21	0·276	0·279	4·90	0·233	0·104	37·24	1910
9.	6·08	0·330	0·330	5·84	0·2725	0·133	43·94	1930
							Mittel:	1870
10.	1·54	0·140	0·142	1·23	0·0906	0·0474	9·04	1970
11.	3·86	0·241	0·244	3·52	0·172	0·0796	22·68	2250

Ein Vergleich der Anfangskonzentrationen und Endkonzentrationen zeigt den starken Farbstoffverlust an, den die Adsorptionswirkung der Membran zur Folge hat. Noch beträchtlicher ist im allgemeinen der Abfall der Leitfähigkeiten innen sowohl wie aussen. Auch hieran beteiligt sich die mit Nachtblau getränkte Membran, die, wie besondere Versuche zeigten, eine Adsorptionswirkung auch auf reine Elektrolytlösungen ausübt. Das länger dialysierte Präparat B löste sich selbst bei längerm Kochen nur zum Teil. Die vom Rückstande befreite Lösung enthielt die dem ungelösten basischen Anteil entsprechende Säure angereichert und zeigte bereits merkliche Polymerisation. Die Associationsfaktoren (Versuch Nr. 10 und 11) sind 1·15 und 1·3, berechnet wie beim Kongorot. Die Molekulargewichte der Reihe A nähern sich in verdünnten Lösungen wiederum dem Dreifachen des Formelgewichtes: 3 . 575·5 = 1726·5. Der Associationsfaktor, bestimmt aus dem Mittelwert der Molekulargewichte, beträgt 1·1. Sehr bemerkenswert ist die Übereinstimmung, die man aus den Mittelwerten des Kongorotes und des Nachtblaues erhält. Der Quotient der mittlern gefundenen Molekulargewichte beträgt 1·25. Der Quotient der Formelgewichte ist 1·21. Gegenüber reinem Wasser sollte das normale Molekulargewicht erhalten werden. Die Hydrolyse, die hier einen ungewöhnlich starken Abfall der Konzentrationen und Leitfähigkeiten bedingt, veranlasst nach Messungen von Herrn Dr. Pfenning Polymerisation. Die Associationsfaktoren sind 1·2 und 1·3.

Tabelle 4.

Gereinigtes Nachtblau gegen reines Wasser.

$K_{H_2O} = 2{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$; $t = 25^\circ$.

	Anfangswerte . 10^3		Endwerte . 10^3				
	Normalität	K_{innen}	Normalität	K_{innen}	K_{aussen}	p	M
1.	0·87	0·303	0·313	0·0214	0·0200	6·82	666
2.	1·74	0·590	0·765	0·0412	0·0142	14·94	743

Die elektrolytische Dissociation dieser Farbstoffe wird also in beiden Versuchsanordnungen hier ebenso wenig merkbar, wie beim Kongorot. Die rein chemisch komplizierte Konstitution von Lösungen der Phosphate schwacher Basen und der durch die Hydrolyse bedingte Mangel an übersichtlichen Leitfähigkeitswerten gestattet hier eine Diskussion über das Zustandekommen der Verdreifachung der Molekulargrösse im einzelnen nicht.

Als zusammengefasstes Ergebnis zeigt der vorliegende Abschnitt, dass die geprüften Farbstoffe molekular neben ihren hydrolytischen und elektrolytischen Spaltenprodukten in Lösung sind. Es mag auffällig er-

scheinen, dass diese Farbstoffmoleküle und Ionen nicht die Membran zu durchdringen vermögen. Offenbar richtet sich aber das Dialysiervermögen nicht nach dem Gewicht der Massenteile, das hier nicht besonders hoch ist, und von dem mancher Kristalloide übertroffen wird, sondern nach der Raumerfüllung, also u. a. nach der Atomanzahl. Es könnte fraglich erscheinen, ob man monomolekular und dissociiert gelöste Stoffe überhaupt noch als Kolloide bezeichnen soll. Da die Kolloidchemie ein nicht fest abgegrenztes Übergangsgebiet ist, möchte dies manchem als Sache des Geschmacks erscheinen; aber wir meinen, es sei ratsam, in solchen Fragen den Klassiker zu hören. Graham definierte die Kolloide als Stoffe, die das Pergament nicht durchdringen, und wir wollen ihm folgen, gleichgültig, ob der Mangel an Dialysierbarkeit auf das Obwalten von grossen Aggregaten kleiner Moleküle oder auf grosse Einzelmoleküle zurückzuführen ist. Denn auch diese besitzen, wie in dem folgenden Abschnitte gezeigt wird, bereits Eigenschaften, die man als spezifisch für Kolloide zu betrachten hat.

III. Osmotische Eigenschaften von Farbstofflösungen, die als spezifische Kolloideigenschaften angesehen werden.

Eine Divergenz zwischen dem Befunde Knechts, der die Farbstoffe als Elektrolyte untersuchte, und den Messungen, aus denen man folgern könnte, sie seien undissociiert monomolekular, besteht nach dem Vorgetragenen nicht. Nunmehr wird gezeigt werden, unter welchen Bedingungen sie Komplexe oder „solution aggregats" bilden können, bis schliesslich im extremen Zustande die grob dispersen Teilchen ultramikroskopisch sichtbar werden.

1. Einfluss der Elektrolyte.

Käufliches Kongorot, das neben dem Farbsalz 25·9% Alkalisalz, im wesentlichen Natriumsulfat, enthielt, wurde gegen gleichleitendes Aussenwasser bei 25° gemessen. Die Endkonzentration wurde kolorimetrisch verglichen und auf reinen Farbstoff umgerechnet.

	Anfangswerte . 10^3		Endwerte . 10^3			
Endkonzentrat.	K_{innen}	K_{aussen}	K_{innen}	K_{aussen}	p	M
0·00151	0·841	0·845	0·922	0·864	2·66	7380

Der Associationsfaktor beträgt 3·54. Entsprechend dem von vornherein überschüssigen Elektrolytgehalte der Innenlösung, beträgt die Zunahme der Leitfähigkeit am Schluss hier viel weniger, als ein Drittel des Anfangswertes.

Käufliches Benzopurpurin mit 36·6% fremdem Salz wurde gegen nahezu gleichleitendes und gegen stärker leitendes Aussenwasser dialysiert. Die Konzentrationen sind auf reinen Farbstoff umgerechnet. In dem elektrolytreichern Medium verdoppelt sich die schon vorher hohe Molekulargrösse. In höchst charakteristischer Weise gestattet hier das ultramikroskopische Bild der passend verdünnten Lösungen[1]) die osmotischen Messungen zu ergänzen. Als Charakteristikum für die ultramikroskopische Beschaffenheit benutzten wir vor allem die Stärke des im Gesichtsfelde auftretenden Tyndallkegels, die danach bemessen wird, ob auf ihm als Untergrund die Okularskala erkennbar ist oder nicht.

Tabelle 5.

Association käuflichen Benzopurpurins durch Elektrolyt.

$t = 25°$.

Endkonzentration	Anfangswerte . 10^3		Endwerte . 10^3				Associationsfaktor	Ultramikroskopischer Befund.
	K_{innen}	K_{aussen}	K_{innen}	K_{aussen}	p	M		
1. 0·000600	0·560	0·566	0·567	0·566	1·14	9600	4·4	Deutl. Nebel. Skala eben sichtbar, 3 bis 6 Teilchen.
2. 0·000600	0·560	0·786	0·794	0·786	0·59	18600	8·55	Sehr deutl. Nebel. Skala gut sichtbar, ca. 200 Teilchen.

Die Molekulargewichte dieser Tabellen im Associationszustande befindlicher Farbstoffe wird man als Mittelwerte auffassen müssen, ebenso wie bei Gas- und sonstigen Lösungsgleichgewichten. Man muss sich also vorstellen, dass neben mittelgrossen auch einfache und sehr grosse Moleküle bestehen. Die letztern werden als Teilchen im Ultramikroskop bereits sichtbar. Benzopurpurin enthält im Molekül 76 Atome. Der Associationsfaktor 8·55 zeigt an, dass die mittlern Moleküle der untersuchten Lösung 650 Atome enthalten. Legt man die Anschauung zugrunde, dass in der Lösung Einzelmoleküle existieren, und die Molekulargrössen symmetrisch um den Mittelwert verteilt sind, so enthielten die grössten Moleküle 5560 Atome; die kleinsten sichtbaren Goldteilchen enthalten nach Riecke[2]) nur 2800 Atome.

Die osmotischen Messungen an elektrolythaltigen Farbstoffen bestätigen also Hand in Hand mit Messungen an Eiweissstoffen, wie sie die physiologischen Chemiker ausgeführt haben, dass der im Grenzfalle zu

[1]) Benzopurpurinlösungen wurden auf 0·0001-norm., Nachtblaulösungen auf 0·00003-norm. verdünnt.

[2]) Lehrbuch der Physik, 3. Aufl., 489 (1905).

einer sichtbaren Ausfällung führende Salzzusatz bei niedrigerer Konzentration die Ausfällung durch eine Polymerisierung der Moleküle einleitet.

2. Einfluss der Zeit bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Fremdelektrolyten.

Bei Abwesenheit überschüssiger Salze ist für Kongorot der Zeiteinfluss nur gering. Für derartige reine Stoffe ist es deshalb nicht von hohem Belang, die osmotischen Messungen unter sorgfältiger Einhaltung gleichen Alters der Lösungen auszuführen; ein Maximum der Steighöhe bleibt lange erhalten. Wie Tabelle 6 anzeigt, die Messungen 13 Tage alter Lösungen enthält, sind die wesentlichen Merkmale geblieben, wie sie frische Lösungen zeigen. Die Associationsfaktoren sind um einige Prozente gestiegen.

Tabelle 6.

Association reinen Kongorotes mit der Zeit.

$t = 25^{\circ}$.

	Anfangswerte . 10^3			Endwerte . 10^3						
	Normalit.	K_{innen}	K_{aussen}	Normalit.	K_{innen}	K_{aussen}	p	M	Associationsfaktor	$\frac{K}{\Delta_K}$
1.	1·80	0·312	0·315	1·66	0·415	0·314	11·30	2160	1·24	3·03
2.	3·59	0·569	0·573	3·23	0·743	0·567	20·62	2390	1·32	2·60

Anders liegt es bei Nachtblau und technischem Benzopurpurin. In Tabelle 7 sind Versuche mit einem Nachtblau enthalten, das in etwa dreiprozentiger Lösung einige Tage dialysiert war. Die Lösung wurde auf die Anfangskonzentration des Versuches 1 der Tabelle verdünnt. Diese Stammlösung bildete das Ausgangsmaterial für die Herstellung der übrigen Versuche dieser Reihe; sie hatte also Gelegenheit, während der 14 Tage dauernden Messungsreihe zu altern. Die Verdünnungen wurden aus der Stammlösung erst kurz vor jedem Versuche bereitet; die Molekulargewichte geben so den Zustand der mehr oder minder gealterten Stammlösung wieder, können aber nicht einen etwaigen Einfluss der Konzentration erkennen lassen; denn durch einfaches Verdünnen des associierten Kolloides wird — ein Fall von Hysterese — sein Dispersionszustand zunächst meist nicht geändert. Wie später gezeigt wird, verhält es sich anders, wenn man den Molekularaggregaten durch Erhitzen Gelegenheit gibt, sich auf die jeweilige Verdünnung einzustellen.

Ein Vergleich der Zahlenreihen unter M und der Associationsfaktoren mit dem Alter der Lösungen zeigt den Einfluss der Zeit sehr gut.

Tabelle 7.

Association dialysierten Nachtblaus mit der Zeit. $t = 25^{0}$.

	Endkonzentr.	Anfangswerte . 10^3 K_{innen}	Anfangswerte . 10^3 K_{aussen}	Endwerte . 10^3 K_{innen}	Endwerte . 10^3 K_{aussen}	p	M	Alter der Lösung	Associations-faktor	Ultramikroskopischer Befund
1.	0·00378	0·226	0·280	0·275	0·256	36·60	1500	1 Tag	0·87	Nebel kaum wahrnembar.
2.	0·00171	0·122	0·153	0·143	0·120	15·52	1600	2 Tage	0·93	„ „ „
3.	0·00103	0·0856	0·102	0·100	0·0922	9·94	1500	2 Tage	0·87	„ „ „
4,	0·00235	0·157	0·191	0·177	0·140	20·12	1700	3 Tage	0·98	„ „ „
5.	0·000741	0·0660	0·0808	0·0722	0·0696	3·02	3560	6 Tage	2·1	„ „ „
6.	0·00103	0·0868	0·0908	0·0873	0·0856	4·08	3660	11 Tage	2·1	Nebel eben wahrnehmbar, Skala nicht.
7.	0·00137	0·0108	0·142	0·135	0·125	1·78	11200	14 Tage	6·5	deutl. Nebel; Skala gerade sichtbar. 30 bis 40 Teilchen
3a.	0·00103	0·0856	0·0994	0·0979	0·0931	4·24	3530	6 Tage	2·0	Nebel eben wahrnehmbar.
4a.	0·00235	0·157	0·162	0·166	0·119	12·36	2760	8 Tage	1·6	„ „ „

Tabelle 8.

Association käuflichen Benzopurpurins mit der Zeit. $t = 25^{0}$.

	Anfangswerte . 10^3 Normalit.	Anfangswerte . 10^3 K_{innen}	Anfangswerte . 10^3 K_{aussen}	Endwerte . 10^3 K_{innen}	Endwerte . 10^3 K_{aussen}	p	M	Alter der Lösung	Associations-faktor	Ultramikroskopischer Befund
1.	0·400	0·390	0·407	0·427	0·404	0·72	10100	$^1/_2$ Tag	4·7	Schwacher Nebel; Skala unsichtbar.
2.	1·20	1·05	1·08	1·10	1·04	1·92	11400	$^1/_2$ Tag	5·25	Deutl. Nebel; Skala schwach sichtbar.
3.	0·600	0·560	0·566	0·567	0·566	1·14	9600	$2^1/_2$ Tag	4·4	Deutl. Nebel; Skala schwach sichtbar.
4.	1·60	1·36	1·36	1·365	1·365	0·91	32000	$6^1/_2$ Tag	15	Sehr deutl. Nebel; Skala deutl.; etwa 15 Teilchen.
5.	1·60	1·37	1·39	1·39	1·39	0·91	32000	$6^1/_2$ Tag	15	Sehr deutl. Nebel; Skala deutl.; etwa 15 Teilchen.

Ebenso die ultramikroskopische Kontrolle. Wir haben also einen gelösten Stoff vor uns, der mit wachsendem Alter alle Grade zwischen dem Ionenzustande und dem Zustande optischer Inhomogenität durchläuft. Die Versuche 3a und 4a geben Messungen, die an sechs, bzw. acht Tagen alten Lösungen der Konzentrationen 3 und 4 gemacht waren, und zeigen, dass auch in geringern Konzentrationen, als die alternde Stammlösung sie besass, Zeiteinflüsse erkennbar sind.

Das Altern von Lösungen käuflichen Benzopurpurins zeigt Tabelle 8. Die Versuchstechnik war, wie in 7; eine Konzentrationsfunktion macht sich also auch hier infolge von Hysterese nicht bemerkbar. Der ultramikroskopische Befund geht dem osmotischen Ergebnis parallel; mit den ultramikroskopischen Bildern der Tabelle 5 ist er nicht zu vergleichen, weil hier nicht die Lösungen aus dem Osmometer, sondern die aufbewahrten Lösungen optisch geprüft wurden. Übrigens sind hier auch selbst bei ganz gleicher Wahl der Objekte die ultramikroskopischen Bilder oft nur innerhalb einer und derselben Reihe streng vergleichbar.

Das Zusammenwirken von Elektrolyt- und Zeiteinfluss bedingt bei Benzopurpurin eine derartig starke Polymerisation, dass es erklärlich wird, wie die Versuche aus unserer ersten Mitteilung, bei denen ein Gleichgewichtszustand aufgesucht werden sollte, stets beim osmotischen Drucke Null endeten.

Als weitern Beleg für das Altern elektrolythaltiger Benzopurpurinlösungen dienten Messungen der Zähigkeit, die Herr Dr. H. Steiner im hiesigen Laboratorium ausführte. Es wurde ein käuflicher Farbstoff, der 42·8% Glaubersalz enthielt, verwendet; die Lösungen wurden, jede für sich, durch Aufkochen und Abschrecken bereitet. Mit je 5 ccm wurden bei 25° die Durchflusszeiten im Ostwaldschen Viskosimeter geprüft. Wird die Reibung des Wassers bei dieser Temperatur mit 0·00891 in Rechnung gestellt, und bezeichnen $s_{\text{Subst.}}$ die Dichte, $z_{\text{Subst.}}$ die Durchflusszeit der Lösung und z_{Wasser} die des Wassers (74·1″), so ergibt sich η, die innere Reibung der zu messenden Lösung bei 25° wie folgt:

$$\eta = s_{\text{Subst.}} \cdot z_{\text{Subst.}} \cdot \frac{0{\cdot}00891}{z_{\text{Wasser}}}.$$

Jede Bestimmung der Durchflusszeit wurde mehrfach wiederholt und mit neuer Füllung kontrolliert. In der folgenden Tabelle 9 sind die Anfangswerte jeder der Messungsreihen angegeben, wie sie in Abhängigkeit von der in Prozenten gerechneten Konzentration und in Abhängigkeit von dem Alter der Lösungen Herr Steiner fand:

Tabelle 9.

Innere Reibung von Benzopurpurinlösungen (25°).

%	$\eta \cdot 10^3$ Sofort nach dem Abschrecken der Lösung	$\eta \cdot 10^3$ Nach 1 Tag	$\eta \cdot 10^3$ Nach 17 Tagen
0·1	8·90	8·90	8·93
0·2	8·90	9·02	9·39
0·3	8·97	13·6	14·4
0·4	9·09	15·9	17·4
0·5	11·5	17·2	18·9
0·6	15·9	19·3	19·5
0·7	15·4	20·4	19·9

Die Zähigkeit nimmt mit der Zeit zu. Die verdünnten Lösungen altern langsamer als die konzentrierten. Charakteristisch für diese Relativität der Alterungsgeschwindigkeiten ist es, dass innerhalb unmittelbar aufeinanderfolgender Messungen einer und derselben Lösung bei verdünnten Lösungen (bis 0·2%) die gleichen Werte gefunden wurden, während in konzentrierten Lösungen der Reibungswert während der Messung wuchs. Für eine 0·4%-ige Lösung fand man die folgenden Werte, die nach der von dem Abschrecken der Lösung an gerechneten Zeit geordnet sind:

Zeit nach dem Abschrecken	Ausflusszeit
4 Min.	75·4 Sek.
7 „	75·8 „
9 „	77·0 „
13 „	81·2 „
31 „	106·0 „
34 „	109·0 „
37 „	110·2 „

Ein entgegengesetzter Effekt machte sich immer dann geltend, wenn die Alterungsgeschwindigkeit klein geworden war. Innerhalb einer Messungsreihe mit derselben Lösung fand dann ein Absinken der Zeitwerte statt, also eine Verminderung der Reibung. Offenbar wird durch die mechanische Bewegung der Lösung während der Versuche wiederum ein höherer Grad von Dispersität bedingt. Bei Nachtblau liess sich ein in diesem Sinne weisender Einfluss des Schüttelns gealteter Lösungen zeigen und ein definierter Endwert erreichen. Bei Benzopurpurin gelang dies nicht so gut. Als vergleichbare Werte sind daher, wie gesagt, die Anfangswerte jeder Messungsreihe aufgenommen. Jedenfalls zeigt sich, dass diese Benzopurpurinlösungen im höchsten Masse Alterungs- und mechanischen Einflüssen zugängliche Kolloide vorstellen, die vielleicht schon nahe der Grenze der Entmischung stehen.

3. Einfluss der Konzentration.

Der Zusammenhang der Konzentration bei der Herstellung irreversibler Kolloide mit ihrem Dispersionsgrad ist von W. Biltz und W. Geibel untersucht worden[1]). Durch weitergehende Verdünnung konnte man ganz stetig die Teilchengrösse verkleinern. The Svedberg[2]) hat in einer Reihe von Arbeiten diesen Weg weiter betreten in der Absicht, die Kontinuität bis zum molekularen Zustand und somit dessen Existenz zu beweisen. Für reversible Kolloide liegen ebenfalls schon ältere Beobachtungen von Krafft[3]) über Seifenlösungen vor. Natriumstearat ergab nach der Siedemethode in einer 1·246%-igen Lösung etwa die Hälfte des berechneten Molekulargewichtes. Mit wachsender Konzentration steigt dieser Wert kontinuierlich an, bis bei 19·05% Seifengehalt überhaupt keine Siedepunktsveränderung gegenüber reinem Wasser und damit das Molekulargewicht „unendlich" erreicht wird. Ebenso verhielt sich Natriumpalmitat. Eine ähnliche Abhängigkeit ist direkten osmotischen Messungen von Moore und Parker über Natriumoleat zu entnehmen.

Konzentration	t^0	M
0·5%	55	7100
3·0 „	40	15700

Über die Versuche Duclaux, der für verschiedene Eisenoxydhydrate, für Ferrocyankupfer, Thoriumoxydhydrat, arabischen Gummi, Karamel und zum Teil auch für Berliner Blau einen entgegengesetzten Gang fand, ist in der Einleitung gesprochen worden.

Für unsere Farbstoffe lässt sich eine schwache Polymerisation aus den Serien mit reinem Kongorot und gereinigtem Nachtblau erkennen. Sehr viel deutlicher gestaltete sich der Nachweis mit Benzopurpurin von 36·6% Natriumsulfatgehalt.

Durch 3½ stündiges Kochen wurde eine Stammlösung hergestellt, die sich, genügend verdünnt, ultramikroskopisch zunächst als fast optisch leer erwies. Von dieser Stammlösung wurden zur osmotischen Untersuchung verdünnte Lösungen hergestellt, die jeweils vor der Messung eine Stunde lang im Sieden erhalten und dadurch von dem gerade herrschenden Associationszustand der Stammlösung unabhängig gemacht worden waren. Sie waren zunächst ebenfalls optisch ziemlich leer. Es wurde nun geprüft, bis zu welchem Grade sich während der Versuche die gelösten Moleküle polymerisieren.

---

[1]) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, Mathem. physik. Kl. 1906, Heft 2.
[2]) Kolloid. Zeitschr. 4, 168 (1909); 5, 318 (1909) u. a.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2573 (1895).

Tabelle 10.

Association käuflichen Benzopurpurins mit der Konzentration.

$t = 25^{\circ}$.

Normalität	Anfangswerte . 10^3 K_{innen}	K_{aussen}	Endwerte . 10^3 K_{innen}	K_{aussen}	p	M	Associations-faktor	Ultramikroskopischer Befund in der Ausgangslösung
1. 0·550	0·555	0·580	0·575	0·587	1·04	9650	3·5	Kein Kegel. Fast opt. leer
2. 0·7325	0·732	0·745	0·743	0·743	0·95	14100	6·5	Kein Kegel. Fast opt. leer
3. 0·7325	0·717	0·732	0·729	0·734	0·80	16700	7·7	Kein Kegel. Fast opt. leer
4. 1·03	1·01	1·01	1·02	1·02	1·11	16900	7·8	Kein Kegel. Fast opt. leer
5. 1·465	1·34	1·35	1·36	1·37	0·70	38000	18	Deutl. Nebel; Skala schwach sichtbar

Tabelle 10 zeigt diese Konzentrationsfunktion aufs deutlichste, sowohl in der Grösse der Molekulargewichte, wie unabhängig an dem ultramikroskopischen Aussehen der bei der Füllung des Osmometers übrig gebliebenen, während des Versuches jedesmal aufbewahrten Lösung.

Die Leitfähigkeit innen hat sich gegen die Anfangsleitfähigkeit nur relativ wenig verschoben, wie dies bei dem Salzreichtum der Lösung zu erwarten und bereits bei dem salzreichen Kongorot (Versuch S. 496) beobachtet war.

Eine gleiche Konzentrationsfunktion lässt schliesslich das technische Nachtblau erkennen. Wir haben für dieses Präparat ein grosses Versuchsmaterial gesammelt zu einer Zeit, als die verschiedenen Faktoren, die den Betrag der osmotischen Wirksamkeit kolloidaler Lösungen bedingen, noch nicht wie jetzt überblickt wurden. Das technische Nachtblau zeigt vermöge seines Elektrolytgehaltes und wohl besonders infolge eines Gehaltes an kolloidalen Lösungsgenossen, die als Egalisierungsmittel der Technik dienen, besonders grosse Unregelmässigkeiten; die beobachteten Drucke (vgl. Fig. 2) ordnen sich trotz gleicher Bereitungsweise, gleichen Alters und gleicher Behandlung der Lösungen nicht in eine Kurve, sondern bedecken besonders in höhern Konzentrationen ein Flächenstück, das freilich nach oben hin nahezu durch eine Gerade begrenzt wird. Es ist einleuchtend, dass durch eine minder grosse Anzahl von Versuchen die Zufälligkeiten der gerade erhaltenen Werte zu merkwürdigen Trugschlüssen über den Verlauf der Konzentrationsfunktion hätten verleiten können. Der Wert dieser Nachtblau-

reihe liegt unseres Erachtens vielleicht besonders darin, dass sie beweist, wie Farbstoffe, die zum praktischen Gebrauche eingestellt sind, in der Tat die typische Labilität des Kolloidzustandes in hohem Masse

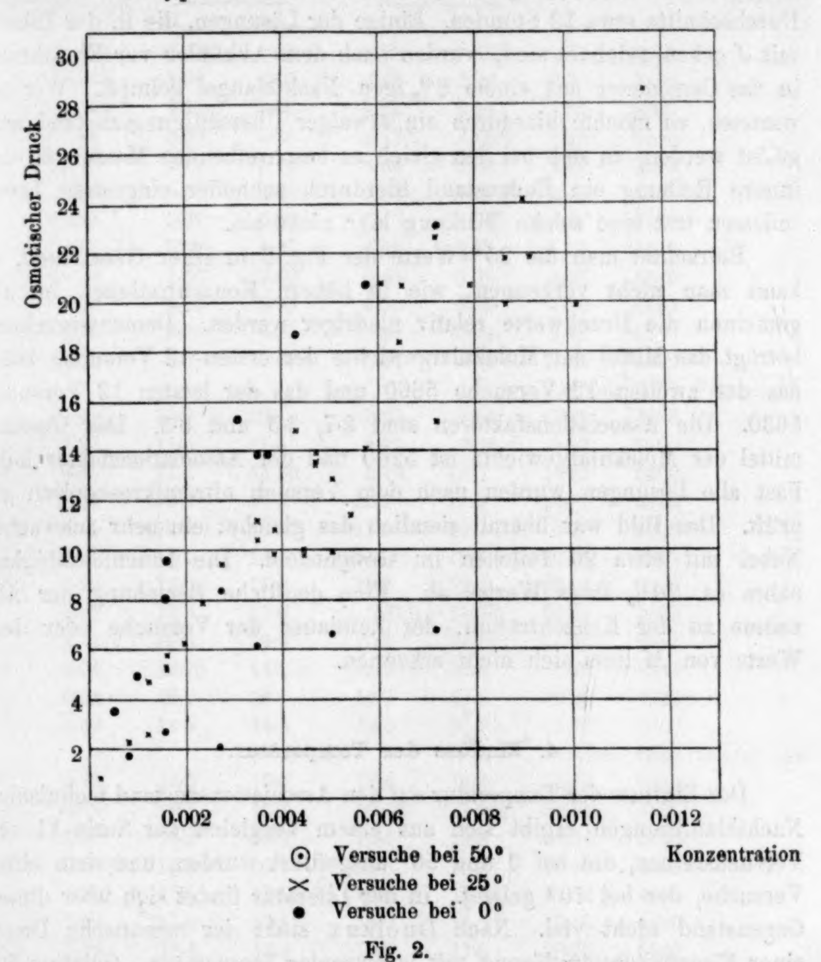


Fig. 2.

aufweisen, unbeschadet der Tatsache, dass Farbstoffe in reinem Zustande als Elektrolyte sich verhalten, wie die Gesetze der kristalloiden Lösungen es verlangen. Es dürfte dies gerade den technisch zuständigen Chemiker davon überzeugen können, dass der Gültigkeitsbeweis dieser Gesetze im extremen Zustande die Notwendigkeit nicht ausschliesst, jenen Kolloidzustand unter den Bedingungen der Praxis zu berücksichtigen.

Die Nachtblauversuche, von denen in diesem Abschnitte nur die

bei 25° ausgeführten mitgeteilt werden sollen, gingen von Lösungen aus, die jedesmal frisch aus abgewogenem Farbstoff bereitet waren. Die Zeit bis zur Erreichung des Maximums der Druckwerte betrug im Durchschnitte etwa 12 Stunden. Einige der Lösungen, die in der Tabelle mit J gekennzeichnet sind, wurden nach dem Abkühlen vor Einführung in das Osmometer mit einem 8%igen Nachtblaugel geimpft. Wir erwarteten, es möchte hierdurch ein etwaiger Übersättigungszustand ausgelöst werden, da sich bei den gleich zu beschreibenden Messungen der innern Reibung ein Endzustand hierdurch schneller eingestellt hatte; indessen trat eine solche Wirkung hier nicht ein.

Betrachtet man die 25°-Werte der Fig. 2 in ihrer Gesamtheit, so kann man nicht verkennen, wie in höhern Konzentrationen im allgemeinen die Druckwerte relativ niedriger werden. Dementsprechend beträgt das Mittel der Molekulargewichte der ersten 12 Versuche 4650, das der zweiten 12 Versuche 5660 und das der letzten 12 Versuche 5630. Die Associationsfaktoren sind 2·7, 3·3 und 3·3. Das Gesamtmittel der Molekulargewichte ist 5260 und der Associationsfaktor 3·05. Fast alle Lösungen wurden nach dem Versuch ultramikroskopisch geprüft. Das Bild war überall ziemlich das gleiche: ein sehr schwacher Nebel mit etwa 20 Teilchen im Gesichtsfeld. Die Innenleitfähigkeit nahm ca. 20% ihres Wertes ab. Eine deutliche Beziehung der Abnahme zu der Konzentration, der Zeitdauer der Versuche oder dem Werte von M liess sich nicht erkennen.

4. Einfluss der Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur auf den Associationszustand technischer Nachtblaulösungen ergibt sich aus einem Vergleich der Serie 11 mit Versuchsreihen, die bei 0 und 50° ausgeführt wurden, und dem einen Versuche, der bei 70° gelang. In der Literatur findet sich über diesen Gegenstand nicht viel. Nach Duclaux sinkt der osmotische Druck einer Eisenoxydhydratlösung mit wachsender Temperatur. Gelatine besitzt nach Moore und Roaf[1]) und ebenso nach Duclaux einen entgegengesetzten Temperaturgang, und zwar steigt p schneller als die absolute Temperatur. Bei der Messung vorübergehend erhitzt gewesener Gelatine beobachteten übereinstimmend Moore mit Roaf und unabhängig Lillie Hysteresis, ähnlich wie sie v. Schröder[2]) bei Visko-

---

[1]) Bio-Chemical Journ. **2**, 34 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 75 (1903).

Tabelle 11.

Technisches Nachtblau bei 25°.

	Normalität . 10^3	Anfangswerte . 10^4		Endwerte . 10^4			
		K_{innen}	K_{aussen}	K_{innen}	K_{aussen}	p	M
1.	0·236	0·974	1·03	0·756	0·733	0·84	4080
2.	0·844	3·88	4·03	3·40	3·70	2·33	5260
3.	0·844	4·06	4·06	2·24	2·24	2·25	5430
4.	1·20	5·30	5·46	4·17 [1])	4·28 [1])	2·53	6880
5.	1·20	5·12	5·11	3·69	3·94	4·72	3690
6.	1·58	5·93	5·93	4·53	4·97	5·10	4500
7.	1·58	5·83	5·83	3·41	3·27	5·77	3970
8.	1·60 (*J*)	5·92	5·99	4·36	4·75	5·31	4370
9.	1·96	7·36	7·60	6·43	7·25	6·24	4560
10.	2·36	8·20	8·25	6·51	6·90	7·90	4335
11.	2·73	9·55	9·88	8·30	9·43	9·42	4210
12.	3·49	9·96	10·0	7·56	8·33	11·19	4530
						Mittel:	4650 Faktor: 2·7
13.	3·49	10·0	10·1	7·33	7·64	10·42	4860
14.	3·87	11·4	11·4	8·72	9·35	9·87	5700
15.	3·87	11·6	11·65	9·18	10·3	10·83	5200
16.	4·32	12·2	12·3	10·9	12·2	14·87	4220
17.	4·45	12·9	13·1	11·1	12·0	9·78	6600
18.	4·45	13·1	13·3	11·5 [1])	12·2 [1])	10·06	6420
19.	4·68	13·0	13·0	10·8	12·0	13·46	5050
20.	4·68	12·9	13·0	9·81 [2])	11·0 [2])	13·91	4880
21.	4·72 (*J*)	13·0	13·0	10·2	14·15	13·53	5060
22.	5·04	13·75	14·1	10·9	11·8	9·95	7350
23.	5·08	13·1	13·1	11·2	12·3	12·90	5720
24.	5·40	14·5	14·5	12·0	13·8	11·42	6860
						Mittel:	5660 Faktor: 3·3
25.	5·76	15·0	15·0	12·5	14·3	14·10	5930
26.	6·12	15·7	15·7	10·4 [3])	11·0 [3])	20·81	4270
27.	6·48	16·2	16·3	14·1	15·8	18·34	5130
28.	6·50 (*J*)	16·4	16·4	13·6	15·2	20·69	4560
29.	7·20	17·5	17·6	14·9	17·15	22·63	4620
30.	7·20	17·6	17·6	15·1	16·5	15·16	6890
31.	7·92	18·6	18·6	15·8	17·6	20·76	5540
32.	8·64	19·9	20·05	15·2 [4])	16·4 [4])	19·97	6280
33.	8·64	19·7	19·7	17·4	18·9	21·88	5730
34.	9·00	20·6	20·6	17·3	19·8	24·16	5410
35.	10·1	21·8	21·9	18·9	21·7	19·99	7330
36.	11·5	24·1	24·1	20·8 [2])	23·4 [2])	28·65	5830
						Mittel:	5630 Faktor: 3·3

Totalmittel: **5260**

Totalassociationsfaktor: **3·05**

[1]) *K* erst 24 Std. später gemessen. [3]) *K* erst nach 4 Tagen gemessen.

[2]) *K* erst 12 Std. später gemessen. [4]) *K* erst nach 3 Tagen gemessen.

sitätsmessungen fand. Auf Eiweiss wirkt nach Moore und Parker Temperaturerhöhung associierend.

Serum	t	M
gegen Wasser	21°	40800
„ „	38°	48800

Unsere Versuche mit technischem Nachtblau sind in den Tabellen 12 bis 14 gegeben. Die durch Aufkochen bereiteten Lösungen wurden jeweils auf die Temperatur abgeschreckt, bei der sie untersucht werden sollten. In Tabelle 15 sind die mittlern Molekulargewichte und die Associationsfaktoren mit den Temperaturen verglichen. Der bei 70° erhaltene Einzelwert besitzt natürlich wenig Gewicht.

Tabelle 12.

Technisches Nachtblau bei 0°.

		Anfangswerte . 10^4		Endwerte . 10^4			
	Normalität . 10^3	K_{innen}	K_{aussen}	K_{innen}	K_{aussen}	p	M
1.	0·844	2·54	2·56	1·435	1·500	1·77	6340
2.	1·58	3·91	3·98	2·16	2·21	2·67	7870
3.	1·96	4·50	4·58	3·40	3·61	1·25	24200
4.	2·73	5·58	5·69	3·94	4·275	8·45	4300
5.	2·73	5·59	5·61	4·83	4·97	2·03	17900
6.	3·49	6·94	6·94	3·75	4·15	6·21	7470
7.	5·04	8·44	8·54	7·12	7·57	6·63	10100
8.	7·20	11·0	11·2	9·95	10·25	6·70	14200
						Mittel:	11550
						Associationsfaktor:	6·7

Tabelle 13.

Technisches Nachtblau bei 50°.

		Anfangswerte . 10^4		Endwerte . 10^4				
	Normalität . 10^3	K_{innen}	K_{aussen}	K_{innen}	K_{aussen}	p	M	
1.	0·517	3·62	3·66	1·65	1·51	3·54	2300	
2.	1·01	6·02	6·20	4·34	4·49	4·94	3220	
3.	1·58	7·62	7·77	5·11	5·11	8·04	3090	
4.	1·58	7·61	7·69	4·77	4·67	9·54	2610	
5.	3·12	12·0	12·2	7·01	7·04	15·26	3220	
						Mittel:	2890	Faktor: 1·7
6.	3·49	13·1	13·1	10·5	—	13·83	3970	
7.	3·70	13·9	13·9	10·5	10·9	13·82	4210	
8.	4·32	14·7	15·3	12·2	12·9	18·67	3640	
9.	5·76	18·1	18·3	15·4	15·8	20·71	4370	
10.	7·20	20·9	21·2	18·8	19·3	23·01	4920	
						Mittel:	4220	Faktor: 2·4
						Totalmittel:	3555	
						Totalassociationsfaktor:	2·1	

Tabelle 14.

Technisches Nachtblau bei 70°.

	Anfangswerte . 10^3		Endwerte . 10^3				
Normalität	K_{innen}	K_{aussen}	K_{innen}	K_{aussen}	p	M	Associations-faktor
3·49	1·47	1·51	1·15	1·17	17·69	3300	1·9

Tabelle 15.

Temperatur	Mittleres Molekulargewicht	Associations-faktor
0°	11550	6·7
25°	5260	3·05
50°	3550	2·1
70°	3300	1·9

Man sieht, dass das Gay Lussacsche Temperaturgesetz nicht gilt, sondern dass die Polymerisation der Moleküle mit sinkender Temperatur wächst, und zwar bedingt der Übergang von 25 auf 0° ein relativ stärkeres Zusammenballen der Moleküle als der von 70 auf 25°.

5. Über die Zähigkeit von Nachtblaulösungen.

(Bearbeitet von Hans Steiner.)

Die Bestimmung der innern Reibung von Nachtblaulösungen bestätigte das relative Verhältnis der osmotischen Drucke in den verschiedenen Temperaturgebieten und ebenso die Beziehung zwischen technischem und dialysiertem Farbstoff. Je höher bei vergleichbaren Präparaten oder bei vergleichbaren Temperaturen die Molekulargewichte liegen, um so stärker steigt die Viskosität. Ferner zeigen die Messungen hier, wie sonst bei gelbildenden Kolloiden, dass sich die Eigenschaften kontinuierlich ändern bis in den Gelzustand hinein. Die Ausführung der Messungen war wie beim Benzopurpurin. Als Reibung für Wasser wurde bei 50° der Wert 0·00548, bei 0° der Wert 0·01778 zugrunde gelegt; die entsprechenden Durchflusszeiten betrugen bei 50° 46·0″, bei 0° 144·1″. Aufeinanderfolgende Messungen stimmten bei frisch bereiteten Lösungen innerhalb niedriger Konzentrationsbereiche auf 0·5% überein, innerhalb höherer Konzentrationen auf 1%. Bei gealterten Lösungen war die Reproduzierbarkeit der Messungen zunächst minder gut. Es zeigte sich — besonders stark bei mehr als 2%igen, sechs Tage alten Lösungen —, dass die Ausflussgeschwindigkeit von Versuch zu Versuch zunahm. Durchschütteln der Flüssigkeit erleichterte sehr die Erreichung eines nahezu konstanten Minimalwertes der Ausflusszeit. Mit einer 2·7%igen, einen Tag alten Lösung beobachtete man z. B. folgende Ausflusszeiten:

Ohne Schütteln	Nach Durchschütteln *a*	Nach Durchschütteln *b*
151·5	118·2	117·0
143·4	118·0	117·0
139·0	118·4	117·4

Es hat den Anschein, als ob bereits Bildung von Waben oder Bildung einer Gallerte stattgefunden hätte, die durch die mechanische Wirkung des Schüttelns rückgängig gemacht wird. In Tabelle 16 finden sich zunächst für technisches Nachtblau[1]) neben den Konzentrationen die spezifischen Gewichte der Lösungen bei 25°, die hier wie im folgenden auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen sind;

Tabelle 16.

Innere Reibung von technischem Nachtblau bei 25°.

Prozentgehalt	$d_{25°}$	Sofort nach der Herstellung		nach 1 Tag		nach 6 Tagen	
		η'	$\eta \cdot 10^3$	η'	$\eta \cdot 10^3$	η'	$\eta \cdot 10^3$
0·225	1·000	0·985	8·78	0·988	8·80	0·985	8·78
0·045	1·000	0·989	8·81	0·989	8·81	0·990	8·82
0·090	1·000	0·997	8·88	0·995	8·86	0·994	8·85
0·145	1·000	1·003	8·93	1·002	8·93	0·997	8·89
0·180	1·0005	1·002	8·93	1·003	8·94	0·996	8·89
0·225	1·0005	1·002	8·93	1·002	8·93	1·006	8·96
0·270	1·001	1·006	8·96	1·006	8·96	1·006	8·96
0·315	1·001	1·008	8·98	1·007	8·98	1·006	8·96
0·360	1·001	1·012	9·02	1·011	9·01	1·008	8·98
0·405	1·001	1·018	9·07	1·018	9·07	1·014	9·03
0·450	1·001	1·019	9·08	1·018	9·07	1·019	9·08
0·495	1·001	1·017	9·06	1·024	9·12	1·020	9·09
0·540	1·001	1·021	9·10	1·028	9·16	1·033	9·20
0·6075	1·002	1·025	9·13	1·036	9·23	1·037	9·24
0·675	1·002	1·031	9·18	1·035	9·22	1·042	9·28
0·7875	1·002	1·035	9·22	1·053	9·38	1·054	9·39
0·900	1·002	1·044	9·30	1·061	9·45	1·062	9·46
1·0125	1·003	1·051	9·36	1·052	9·38	1·065	9·49
1·125	1·003	1·060	9·45	1·096	9·77	1·080	9·63
1·237	1·003	1·069	9·52	1·075	9·58	1·110	9·89
1·35	1·003	1·074	9·57	1·110	9·89	1·105	9·85
1·575	1·004	1·059	9·44	1·131	10·09	1·139	10·15
1·80	1·005	1·053	9·38	1·161	10·35	1·182	10·51
2·025	1·005	1·074	9·57	1·206	10·74	1·272	11·33
2·25	1·006	1·156	10·30	1·239	11·04	1·390	12·43
2·475	1·006	1·233	10·98	1·428	12·73	1·480	13·19
2·70	1·007	1·226	10·92	1·600	14·26	1·525	13·59

[1]) Alle Konzentrationen der technischen Nachtblaulösungen sind, wie bei den osmotischen Versuchen, auf ihren Gehalt an elektrolytärmerem Nachtblau umgerechnet.

ferner die relative innere Reibung η' sowie die absolute innere Reibung unmittelbar nach der Herstellung der Lösung, nach einem Tage und nach sechs Tagen.

Die verdünnten Lösungen verändern sich, wie man sieht, nicht sehr wesentlich; bei den konzentrierten dauerte es sechs Tage, bis man einen Endzustand erreichte; einige Lösungen, die älter als drei Monate waren, wiesen dann die gleichen Durchströmungszeiten auf. Man kann die Erreichung des Endzustandes hier, soweit es sich um konzentriertere Lösungen handelt, als wir sie im allgemeinen für die osmotischen Versuche verwandt hatten, deutlich durch Impfen beschleunigen. In die, wie üblich, hergestellte und abgeschreckte Lösung wurde eine abgewogene Menge 8%igen Gels eingetragen. Natürlich war von vornherein die Konzentration der Lösung so gewählt, dass sie erst durch das Eintragen des Gels die gewünschte Stärke erhielt. Es zeigte sich, (vgl. Tabelle 17), dass in den mittelstarken Lösungen der 1 Tagwert sofort erreicht wurde; Lösungen mit 2% erreichten den 6 Tagewert in 2 Stunden. Einen ähnlichen beschleunigenden Einfluss des Impfens beobachtete H. Garett[1]) an Leimlösungen.

Tabelle 17.

Einwirkung des Impfens auf die innere Reibung von technischen Nachtblaulösungen. (25°)

Prozentgehalt	Durchflusszeit ohne Impfen			Durchflusszeit mit Impfen				
	Sofort	Nach 1 Tag	Nach 6 Tag.	Sofort	Nach ½ St.	Nach 1 St.	Nach 2 St.	Nach 1 Tag
0·90	77·2″	78·5″	78·5″	79·2″	—	—	—	78·8″
1·35	79·3	82·0	81·6	82·2	—	—	—	82·0
1·80	77·6	85·6	—	83·2	85·2	86·1	85·6	85·9
2·25	85·2	91·3	102·6	87·0	88·9	91·9	103·3	—

v. Schröder[2]) hatte durch Erhitzen von Gelatinelösungen irreversible Zustandsänderungen bemerkt. Nachtblau ändert, wie ein 7 Stunden fortgesetzter Versuch ergab, durch Kochen die Ausflusszeit seiner Lösung nicht. Eine irreversible chemische Beeinflussung des Moleküls ist hier also nicht zu befürchten.

Die innere Reibung bei 50° ist durchweg bedeutend kleiner. Nur in Lösungen über 3% zeigten sich Zeit- und Impfeinflüsse. In der 0°-Serie ergaben bis 1·125% die gealterten Lösungen von der 25°-Serie die gleichen Werte, wie wenn sie noch weiter einige Tage bei 0° belassen wurden. Von 1·125 bis 1·575% wuchsen die Werte bei 0°

[1]) Diss. Heidelberg 1903.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 75 (1903).

durch Altern bis zu einem innerhalb eines Prozentes wohldefinierten Endwert. Über 1·575% traten sehr starke Alterungserscheinungen ein; unter Umständen wurde bei 0° die Lösung in einigen Tagen so zäh, dass sie in unserm Apparat überhaupt nicht mehr gemessen werden konnte.

Tabelle 18.

Innere Reibung technischen Nachtblaus bei 50° und 0°.

Prozentgehalt	bei 50° η'	η	bei 0° η'	η
0·225	1·007	5·52	1·009	17·94
0·45	1·019	5·58	1·026	18·20
0·675	1·027	5·63	1·042	18·53
0·90	1·041	5·70	1·068	18·92
1·125	1·054	5·77	1·101	18·57
1·35	1·071	5·86	1·132	20·12
1·575	1·090	5·97	1·176	20·91
1·80	1·097	6·01	1·807	32·14
2·025	1·125	6·17		
2·25	1·142	6·26		
2·475	1·157	6·34		
2·70	1·178	6·46		
3·15	1·240	6·79		
3·60	1·298	7·11		
4·05	1·393	7·63		
4·50	1·455	7·97		

Das durch Dialyse **gereinigte** Nachtblau, wie es im Versuch (Tabelle 3) benutzt worden war, hatte höhere osmotische Drucke gegegeben, als das technische. Besondere Versuche zeigten, dass das Dialysat von Nachtblau in der hier in Frage kommenden Menge die Reibung des Wassers nicht veränderte. Die Viskositätsänderungen, wie sie gegenüber technischem Nachtblau beobachtet wurden (Tabelle 19) sind also nicht unmittelbar auf die Anwesenheit von mehr oder weniger dialysierbaren Stoffen, sondern auf die Veränderungen des Molekularzustandes der Lösung zurückzuführen.

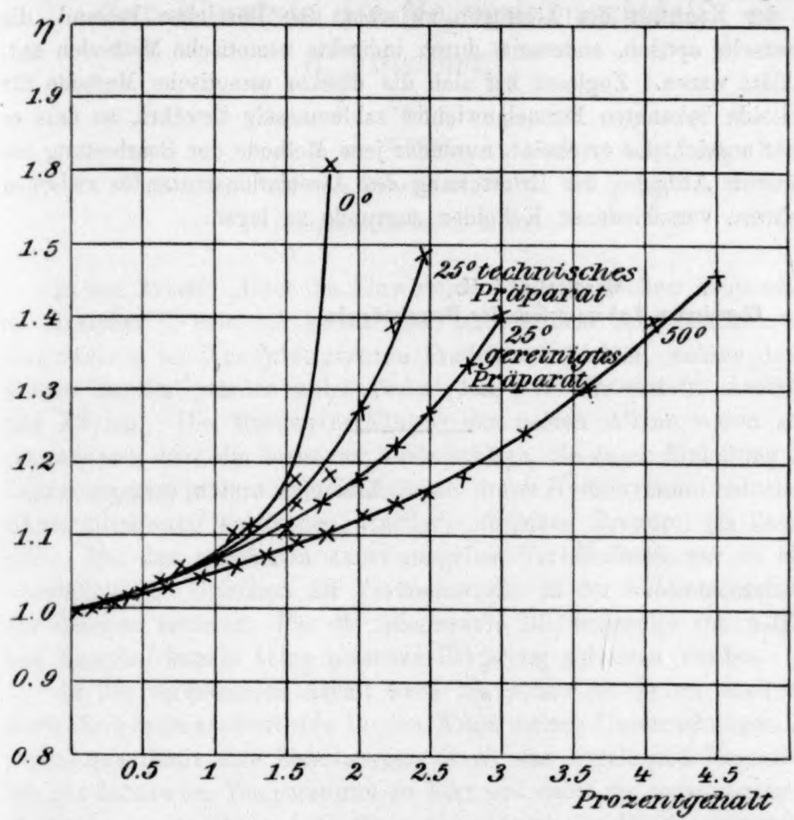
Tabelle 19.

Innere Reibung gereinigten Nachtblaus bei 25°.

Prozentgehalt	0·25	0·50	0·75	1·00	1·25	1·50	1·75	2·00	2·25	2·50	2·75	3·00
η'	1·008	1·027	1·058	1·068	1·091	1·106	1·145	1·171	1·221	1·263	1·334	1·403
$\eta \cdot 10^3$	8·98	9·15	9·35	9·52	9·73	9·86	10·21	10·46	10·88	11·26	11·89	12·50

Eine Übersicht über die Gesamtergebnisse der Zähigkeitsmessungen gibt die Kurventafel (Fig. 3), in der den Prozentgehalten die relativen Zähigkeiten zugeordnet sind. Die Lösungen ordnen sich nach steigen-

der Krümmung der Zähigkeitskurven in die Reihenfolge: technisches Nachtblau bei 50°; technisches Nachtblau bei 25°; technisches Nachtblau bei 0°. Die Reihenfolge der mittlern Molekulargewichte ist: 3550, 5260, 11550. Ein höherer Dispersionsgrad hat also ein geringeres



Zähigkeiten von Lösungen technischen Nachtblaus bei 0°, technischen Nachtblaus bei 25°, gereinigten Nachtblaus bei 25° und technischen Nachtblaus bei 50°.

Fig. 3.

Anwachsen der innern Reibung zur Folge. Ebenso ist es mit der Beziehnung zwischen technischem und gereinigtem Nachtblau. Der kleinern Viskositätszunahme entspricht die Molekulargrösse 1870, der höhern der Wert 5260. Der Sinn der Änderung ist also auch hier der gleiche.

In dem Kapitel III dieser Arbeit ist gezeigt worden, in welchem Grade sich die untersuchten Farbstoffe unter den verschiedenen Be-

dingungen des Elektrolytgehaltes, des Alters, der Konzentration und der Temperatur polymerisieren, unter welchen Umständen also die Partikel aus dem amikroskopischen in das submikroskopische Gebiet übergehen. Damit ist an diesen Beispielen die Lücke ausgefüllt, die in der Kenntnis der Lösungen zwischen den Bereichen bestand, die einerseits optisch, anderseits durch indirekte osmotische Methoden aufgeklärt waren. Zugleich hat sich die direkte osmotische Methode für Kolloide bekannten Formelgewichtes zahlenmässig bewährt, so dass es nicht aussichtslos erscheint, nunmehr jene Methode der Bearbeitung der grössern Aufgabe, der Erforschung des Associationszustandes zwischen mehrern verschiedenen Kolloiden zugrunde zu legen.

Clausthal i. H.
Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Zur Kenntnis der Magnesiumcarbide[1]).

(I. Mitteilung.)

Von

J. Novák.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 4. 10.)

In der Arbeit: „Über die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Acetylen"[2]), habe ich konstatieren können, dass beim Erhitzen von Magnesium im Acetylenstrome Produkte entstehen, welche durch Wasser zersetzt werden unter Freiwerden von Wasserstoff, Acetylen und Allylen. Die Mengenverhältnisse der beiden Alkine waren sehr schwankend, denn die Farbe der Niederschläge, die durch Einleitung der Zersetzungsgase in eine ammoniakalische, durch Hydroxylamin reduzierte Kupfernitratösung entstanden, variierte zwischen Braunrot bis Zeisiggelb. Bei den gegebenen experimentellen Verhältnissen war es aber unmöglich, die Ursachen der Veränderungen in der Zusammensetzung der Gase zu eruieren. Für die interessante Bildungsweise von Allylen aus Acetylen konnte keine passende Erklärung gefunden werden.

In der vorliegenden Arbeit habe ich neben Acetylen auch andere Kohlenwasserstoffe in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, quantitativ ihre Zersetzungen durch das metallische Magnesium bei gut definierten Temperaturen studiert und dabei die experimentellen Bedingungen, welche auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, bzw. der durch deren Zersetzung mit Wasser entstehenden Zersetzungsgase, Einfluss haben, festgestellt. Dabei gelang es mir, die Existenz von zwei gut definierten Magnesiumcarbiden MgC_2 und Mg_2C_3 nachzuweisen, von welchem das Magnesiumcarbid MgC_2 Wasser unter Bildung von Acetylen, das Magnesiumcarbid Mg_2C_3 Wasser unter Bildung von Allylen zersetzt. Die Bestimmung ihrer Zusammensetzung und Verfolgung ihres eigenartigen Verhaltens bei höhern Temperaturen wurde gleichzeitig ausgeführt. Das Studium der Zersetzung von Kohlen-

---

[1]) Siehe auch Rozpravy, II. tř. české akademie 18, 50. (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4209 (1909) und Rozpravy II. tř. české akademie XV, 3 (1906).

wasserstoffen durch das Magnesium wird derzeit noch fortgesetzt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate bilden aber bereits ein wertvolles Material für die Erklärung der Bildung von Allylen aus kohlenstoffhaltigen Substanzen.

Unsere Kenntnisse über Magnesiumcarbide waren bis zum heutigen Tage recht lückenhaft. Allgemein wurde angenommen, dass das Magnesium bloss ein Carbid bildet, dessen Konstitution nur aus der Analogie der Alkalierdcarbide zu MgC_2 angenommen wurde. Eine vollständige Analyse der dargestellten Produkte, welche, auf Grund meiner Arbeit, beide Magnesiumcarbide im wechselnden Verhältnisse enthielten, wurde niemals ausgeführt.

Dass Magnesiumcarbid beim Erhitzen von metallischem Magnesium in einer Acetylenatmosphäre entsteht, schloss M. Berthelot[1]) aus dem Umstande, dass das entstandene, stark mit elementarem Kohlenstoff verunreinigte Reaktionsprodukt Wasser unter Bildung von Acetylen zersetzte; eine unantastbare Identifikation des Acetylens und eine Analyse der Zersetzungsgase wurden von ihm nicht ausgeführt.

Die Zersetzungen von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan, Leuchtgas und Benzol durch Magnesiumfeilen verfolgte beim Erhitzen James Parkinson[2]); er beschränkte sich aber auf Konstatierung von Gewichtszuwachs und Prüfung, ob das entstandene Reaktionsprodukt Wasser zersetzt oder nicht. Die Existenz von Magnesiumcarbiden in seinen Reaktionsprodukten ist ihm entgangen.

Cl. Winkler[3]) hat nachgewiesen, dass beim Erhitzen von Magnesiumband oder noch besser von Magnesiumpulver im Kohlenoxydstrome ein Produkt entsteht, welches beim Zersetzen mit Salzsäure einen widerlich riechenden „kohlenstoffhaltigen" Wasserstoff entwickelt. Auch das beim direkten Erhitzen von Magnesiumpulver mit Russ entstandene Produkt wurde durch Salzsäure unter Bildung von kohlenwasserstoffhaltigem Wasserstoff zersetzt. Die Entstehungsweise dieser Kohlenwasserstoffe und deren Natur studierte er nicht weiter.

E. H. Keiser[4]) hat gefunden, dass das Reaktionsprodukt des Kohlenoxydes und Kohlendioxydes mit Magnesium, überwiegend Magnesiumoxyd und elementaren Kohlenstoff enthaltend, mit Wasser Spuren von Allylen liefert. Grössere Mengen von Allylen (bis 0·19 aus 10 g des Reaktionsproduktes) erhielt er aus dem Reaktionsprodukte, welches

[1]) Ann. Chim. Phys. [4] **9**, 406 (1866).
[2]) Journ. chem. soc. **5**, 117 (1867).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2643 (1890).
[4]) Journ. of the Franklin Institute, Januar 1895; Amer. chem. journ. **18**, 328 (1896).

beim Erhitzen von Magnesiumpulver in den Dämpfen von Aceton und verschiedener Alkohole resultierte. Das Verhalten der einzelnen Alkohole gegenüber metallischem Magnesium unter Temperaturverhältnissen, welche die Temperaturhöhe und Konstanz nicht genügend garantieren, war verschieden.

Die besten Ausbeuten an Allylen, bzw. Silberallylenid, erhielt er mit Propylalkohol, Allylalkohol und Aceton, nur geringe Ausbeuten mit Methyl- und Äthylalkohol. Die durch Zersetzung des aus Isobutylalkohol, bzw. der Amylalkohole und Magnesium resultierenden Produktes erhaltenen Reaktionsgase enthielten neben Wasserstoff und Allylen auch Acetylen. Keiser hatte angegeben, dass das Reaktionsprodukt, des Magnesiums mit Alkoholen, „Magnesiumallylid, $Mg\langle{}^{C_3H_3}_{C_3H_3}$“, enthält, da es mit Wasser Allylen liefert und durchschnittlich 0·37 % Wasserstoff enthält. Diese Verbindung kann nur bei Gegenwart von Wasserstoff und seiner Verbindungen entstehen. Diese Annahme sah er durch die Tatsache unterstützt, dass aus dem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nur Spuren von Allylen erhalten werden können, deren Bildung er der geringen, von metallischem Magnesium okkludierten Menge von Wasserstoff zuschrieb.

Die Bildung von „Magnesiumallylid“ aus Aceton und metallischem Magnesium hatte er durch folgendes Schema angedeutet:

$$2\,C_3H_6O + 3\,Mg = Mg\langle{}^{C_3H_3}_{C_3H_3} + 6\,H + 2\,MgO.$$

Zur Erklärung dieser Reaktion auf Grund meiner Arbeiten werde ich im weitern Gelegenheit haben, näher zurückzukommen.

Moissan[1]) hat festgestellt, dass das Reaktionsprodukt des Magnesiums und Acetylens beim Erhitzen in auf einem Ende geschlossenen, und im elektrischen Bogenofen eingesetzten Kohlenstoffrohre, mit einem Strome von 600 Ampère bei 60 Volt nach 6 Minuten vollständig zersetzt war, da es mit Wasser nicht mehr Acetylen lieferte. Durch diesen Beweis, dass das Magnesiumcarbid bei den Temperaturen des elektrischen Bogenofens nicht mehr beständig ist, war schon auch eine teilweise Erklärung für die Tatsache gegeben, dass das Magnesiumoxyd so gutes Material zum Auskleiden der elektrischen Öfen bildet.

Auch J. Nance[2]) hatte übereinstimmend mit Winkler und Keiser gefunden, dass man beim Erhitzen von metallischem Magnesium im

[1]) Compt. rend. **126**, 302 (1898).
[2]) Proceed. chem. soc. **21**, 124 (1905).

Kohlendioxydstrome ein Produkt erhält, das beim Schütteln mit Wasser oder verdünnter Salzsäure einen Geruch nach Geranium verbreitet. Durch Erhitzen von metallischem Magnesium mit ausgeglühter Holzkohle erhielt er ein gelblich gefärbtes Produkt, das mit verdünnter Salzsäure einen durch Acetylen verunreinigten Wasserstoff lieferte. Dem vermutlichen Magnesiumcarbide hatte er aus der Analogie der Erdalkalicarbide die Konstitution MgC_2 zugeschrieben. Es gelang ihm aber nicht, dieses Magnesiumcarbid in reiner Form darzustellen. Seine Präparate enthielten kaum mehr als 1% an diesem Carbide.

Die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Methan, Äthan und Acetylen studierten A. P. Lidoff und J. M. Kusnetzoff[1]); sie haben die erwähnten Kohlenwasserstoffe wiederholt so lange über metallisches Magnesium, das in einem Glasrohre zur Dunkelrotglut erhitzt war, durchgeleitet, solange ihr Volumen nicht Konstanz erreichte. Bei dieser Temperatur werden diese Kohlenwasserstoffe durch das Magnesium zersetzt, wobei ca. 95% von der Gesamtmenge des gebundenen Wasserstoffes in elementarer Form abgeschieden wird. Die Autoren haben vorgeschlagen, diese Eigenschaft zur quantitativen Bestimmung der erwähnten Kohlenwasserstoffe in Generator- und Gichtgasen auszunützen. In der oben erwähnten Literatur dieser Reaktion findet man widersprechende Angaben über das Verhalten des Kohlenstoffes der untersuchten Kohlenwasserstoffe. Nach der Originalarbeit in „Acetylen in der Wissenschaft und Industrie" verbindet sich der Kohlenstoff nicht mit dem Magnesium, denn 80 bis 85% des gesamten Kohlenstoffes wurden zurückerhalten durch Auflösen des Reaktionsproduktes in verdünnter Salzsäure. In Journ. soc. phys. chim. **37**, 409 (1905) wird dagegen nach den übereinstimmenden Referaten in der Chemiker-Zeitung und Bulletin de la société chimique de France angegeben, dass sich das Magnesium mit dem Kohlenstoff verbindet. Für sich allein betrachtet, ist nach den Ergebnissen meiner Arbeit keine dieser Behauptungen richtig.

P. Lebeau[2]), der die Reduktion des Magnesiumoxydes durch Kohlenstoff im elektrischen Ofen studierte, beobachtete, dass sich auf dem in den Röhrenofen eingesetzten und mit Wasser gekühlten Kupferrohre eine schwarze Masse abscheidet, welche durch Wasser langsam zersetzt wird unter Bildung eines Gasgemisches von 20 Teilen Wasserstoff und 80 Teilen Acetylen. Die Zusammensetzung dieser schwarzen Masse, die wahrscheinlich Magnesiumcarbide enthielt, studierte er nicht weiter.

---

[1]) Acetylen in der Wissenschaft und Industrie **8**, 128 (1905); Chem.-Zeit. **29**, 492 (1905); Bull. soc. chim. de France 4. t. II. 1269 (1907).

[2]) Compt. rend. **144**, 799 (1907).

Auch R. E. Slade[1]), der sich mit demselben Studium befasste und im Wasserstoffstrome arbeitete, hatte konstatieren können, dass das auf dem in dem Ofen eingesetzten Kühlrohre kondensierte Magnesium stets geringe Mengen von Magnesiumcarbid enthielt und mit Wasser oder Salzsäure Acetylen liefert. Auch das auf der Wölbung eines offenen elektrischen Ofens abgesetzte Gemisch, hauptsächlich aus Magnesiumoxyd und elementarem Kohlenstoff bestehend, enthielt geringe Menge von Magnesiumcarbid. Slade hat die Bildung von Magnesiumcarbid der Einwirkung von abkühlendem Magnesium auf Acetylen zugeschrieben, welches stets in Spuren entsteht, wenn Kohlenstoff und Wasserstoff bei höhern Temperaturen zusammentreffen.

Das entstehende Magnesiumcarbid sollte mit dem Berthelotschen Magnesiumcarbide identisch sein. Die Darstellung eines von Magnesiumoxyd und elementaren Kohlenstoffes freien Magnesiumcarbides gelang ihm nicht.

Bei dem Studium der Bildung einiger Carbide beobachtete J. N. Pring[2]), dass beim Erhitzen im Vakuum von metallischem Magnesium mit sehr reinem Kohlenstoff, ein Produkt entsteht, welches mit Wasser geringe Menge eines Kohlenstoffes liefert: „some saturated hydrocarbon (probably methan)". Er vermutete, dass das erhaltene Reaktionsprodukt ein neues Magnesiumcarbid enthält, welchem er der Analogie des Aluminiumcarbides Al_4C_3 nach die Zusammensetzung Mg_2C zuschrieb. Den grössten Gehalt bis 1·2 % an dem vermeintlichen Magnesiumcarbide Mg_2C enthielt ein Produkt, welches durch dreistündiges Erhitzen bei 600° entstand. Bei höhern Temperaturen waren die erhaltenen Ausbeuten geringer: 0·85 % bei 65°, 0·6 % bei 700° und 0·4 % bei 1000°. Er hatte aber die Ausführungsart der Identifikation des Methans, ja nicht einmal des Nachweises des gesättigten Charakters des entstandenen Kohlenwasserstoffes angeführt. Auch fehlen nähere Angaben über die Grundlagen der Ausbeuteberechnungen an dem vermeintlichen Magnesiumcarbide Mg_2C. Pring war der Meinung, dass dieses neue Magnesiumcarbid durch Auflösen des elementaren Kohlenstoffes im Magnesium gebildet wird, und zwar soll diese Reaktion bei niedern Temperaturen verlaufen, zum Unterschiede der Bildung des durch Zersetzung mit Wasser Acetylen liefernden Magnesiumcarbides, welches bei höhern Temperaturen entsteht.

Dass die durch kein experimentelles Material belegten Vermutungen Prings unhaltbar sind, und dass gerade umgekehrt das Berthelotsche

[1]) Journ. chem. soc. **93**, 327 (1908).

[2]) Journ. chem. soc. **93**, 2106 (1908).

Magnesiumcarbid bei niedrigern Temperaturen entsteht, und bei höhern Temperaturen eigentümliches Verhalten zeigt, werde ich weiter unten Gelegenheit haben zu beweisen.

Experimenteller Teil.

Zur Ausführung der Reaktionen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit metallischem Magnesium bei den gewählten Temperaturen, sowie auch zur Darstellung und Studium beider Magnesiumcarbide wurde je nach der Natur des verwendeten Kohlenwasserstoffes entweder ein Porzellan- oder ein Stahlrohr benutzt.

Erhitzt wurden die Röhren in einem elektrischen Röhrenofen von Heraeus, von 32 cm Länge der Bewicklung. Die Ofentemperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement und einem Zeigergalvanometer mit Fadenaufhängung von Siemens & Halske gemessen. Da die Temperatur an den freien Enden des Thermoelementes nicht 0° war, wurde die annähernde Temperatur t ermittelt aus der Formel $t = t_1 + \frac{t_2}{2}$, wo t_1 die von dem Galvanometer angegebene Temperatur und t_2 die an den freien Enden des Thermoelementes beobachtete Temperatur bedeutet. Die Richtigkeit der Angaben des benutzten Thermoelementes, welches von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft war, und auch des angewandten Galvanometers wurde kontrolliert durch die Bestimmung des Schmelzpunktes von metallischem, bleifreiem Antimon. In guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Holborn-Day[1]) wurde der Schmelzpunkt bei 629° gefunden.

Da wegen der kurzen Bewicklung des Röhrenofens die Temperatur auf den verschiedenen Stellen des Reaktionsrohres sehr schwankend war, mussten die Temperaturverhältnisse in dem Rohre vor dem Beginne der eigentlichen Arbeit erforscht werden, und zwar einmal in dem Eisen-, das andere Mal in dem Porzellanrohr bei zwei verschiedenen Maximaltemperaturen.

Die Temperaturmessung auf der ganzen Länge des Eisenrohres wurde folgendermassen ausgeführt:

Durch ein dünnes Stahlrohr (innerer Durchmesser 4 mm, äusserer Durchmesser 6 mm), welches mittels zwei Kautschukstopfen in das obere Drittel des Eisenrohres eingesetzt war, habe ich das mit Porzellankapillaren geschützte Thermoelement eingeschoben. Die Lage der Lötstelle des Thermoelementes in dem Ofen konnte durch Feststellung der Länge des herausragenden Endes der Porzellankapillare oder des Thermo-

---

[1]) Ann. d. Physik [4] 4, 2 (1900).

elementes gefunden werden. Die Zusammenstellung dieser Messeinrichtung ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Auf dieselbe Weise wurden auch die Temperaturverhältnisse in dem Porzellanrohre bei der Maximaltemperatur

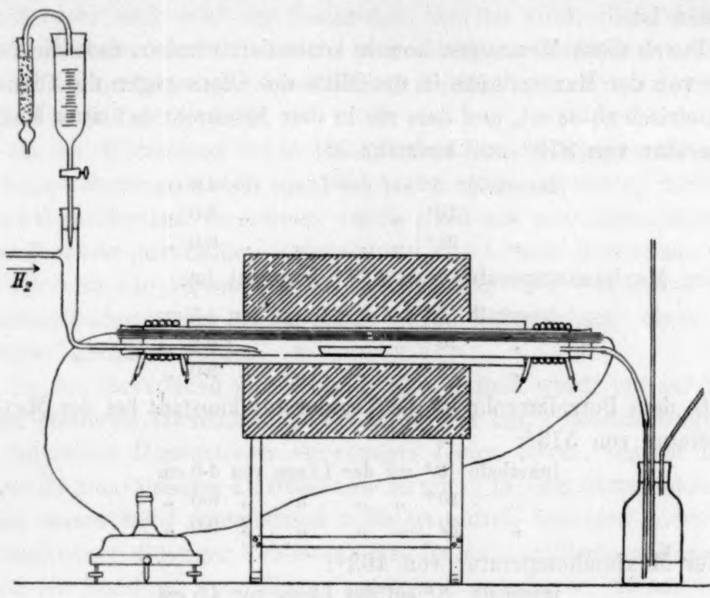


Fig. 1.

von 463° festgestellt. Bei der Maximaltemperatur von 573° wurden diese dagegen für das Porzellanrohr bei Bifilarwicklung des Thermo-

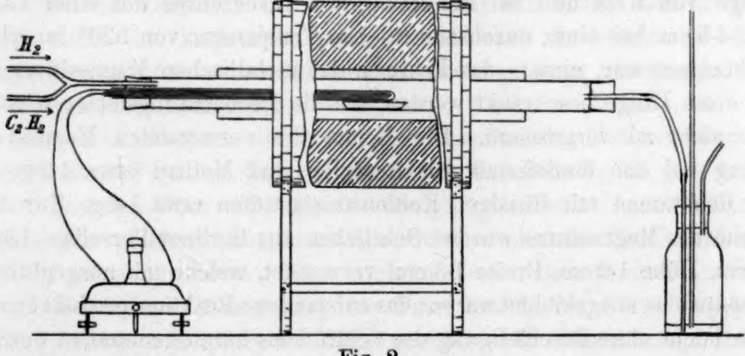


Fig. 2.

elementes, das in einem Schutzrohr aus Marquardtscher Masse eingeschoben war, festgestellt. Die Lage der Lötstelle wurde durch Messen der Länge des herausragenden Endes des Schutzrohres bestimmt. Diese Messanordnung ist aus der Fig. 2 ersichtlich.

Zur Temperaturmessung wurde erst dann geschritten, bis die Maximaltemperatur des Ofens im Laufe von 30 Minuten höchstens um 1° differierte, welche Konstanz erst nach etwa vierstündigem Erhitzen eingetreten ist.

Durch diese Messungen konnte konstatiert werden, dass die Temperatur von der Maximalhöhe in der Mitte des Ofens gegen die Ofenenden symmetrisch abnimmt, und dass sie in dem Eisenrohr bei einer Maximaltemperatur von 810° nur konstant ist:

innerhalb 5° auf der Länge von 4·0 cm
„ 10° „ „ „ „ 6·0 „
„ 22° „ „ „ „ 8·0 „

bei der Maximaltemperatur von 538° konstant ist:

innerhalb 5° auf der Länge von 4·5 cm
„ 10° „ „ „ „ 6·5 „
„ 22° „ „ „ „ 9·0 „

In dem Porzellanrohr ist die Temperatur konstant bei der Maximaltemperatur von 573°:

innerhalb 8° auf der Länge von 4·0 cm
„ 10° „ „ „ „ 6·0 „
„ 22° „ „ „ „ 9·0 „

bei der Maximaltemperatur von 463°:

innerhalb 3° auf der Länge von 4·5 cm
„ 6° „ „ „ „ 6·5 „
„ 22° „ „ „ „ 9·5 „

Da die Ofentemperatur bei Benutzung des Porzellanrohres auf einer Länge von 6 cm und bei Benutzung des Eisenrohres auf einer Länge von 4·5 cm bei einer durchschnittlichen Temperatur von 520° innerhalb 5° konstant war, musste das Erhitzen des metallischen Magnesiums nur auf diese Länge beschränkt werden, um die Beobachtungsfehler wissentlich nicht zu vergrössern. Die Menge des verwendeten Magnesiums betrug bei den Reaktionen mit Acetylen und Methan etwa 1·2 g, bei den Reaktionen mit flüssigen Kohlenwasserstoffen etwa 1·6 g. Zur Aufnahme des Magnesiums wurden Schiffchen aus Berliner Porzellan (Länge 6·0 cm, Höhe 1·0 cm, Breite 1·3 cm) verwendet, welche mit ausgeglühtem Asbestpapier ausgekleidet waren; das entstandene Reaktionsprodukt konnte dann leicht ohne Beschädigung des Schiffchens herausgenommen werden. Die Lötstelle des Thermoelementes befand sich stets oberhalb des zweiten Viertels des mit Magnesium beschickten Schiffchens. Die Temperatur in der Mitte und an den Enden des in die Ofenmitte symmetrisch eingesetzten Schiffchens differierte maximal um $\pm 2{\cdot}5^{0}$ in dem Porzellanrohre und um $\pm 3^{0}$ in dem Eisenrohre. Im ganzen konnte man an-

nehmen, da die Temperatur eines jeden einzelnen Ofenpunktes innerhalb 2° konstant gehalten werden konnte, dass bei einer mittlern Temperatur von 520° sämtliche Beobachtungen mit einem Fehler von $\pm$ 3·5° im Porzellanrohr und $\pm$ 4° im Eisenrohre behaftet sind; die Fehler des Thermoelementes sind dabei nicht berücksichtigt. Beide Enden des aus dem Schiffchen herausgenommenen Reaktionsproduktes wurden auf einer Länge von 0·5 cm beseitigt.

Da der Widerstand 5·3 Ω des mit dem Ofen gelieferten Rheostaten für Temperaturen von 400 bis 700° nicht mehr ausreichte, wurde der Vorschaltswiderstand vergrössert durch einen auf mit Asbestpapier belegtes Glasrohr gewickelten Rheotandraht von 1·3 mm Durchmesser. Das Glasrohr war von kaltem Wasser durchflossen. Der Widerstand dieses Vorschaltswiderstandes konnte leicht durch Verschiebung eines Gleitkontaktes geändert werden.

Zu den Reaktionen mit Acetylen und Methan wurde ein auf beiden Seiten glasiertes Porzellanrohr (Erzeugnis der kgl. Porzellanmanufaktur) von folgenden Dimensionen verwendet: Länge 70 cm, innerer Durchmesser 25 mm, äusserer Durchmesser 32 mm. In dem elektrischen Ofen wurde dieses Rohr symmetrisch befestigt mittels faserigen Asbest. Zu den Reaktionen flüssiger Kohlenwasserstoffe mit metallischem Magnesium wurde ein Stahlrohr von 32 mm äusserm Durchmesser, 27 mm innerm Durchmesser und 70 cm Länge benutzt. Ihre aus dem Ofen ragenden Enden wurden mit einem von kaltem Wasser durchflossenen Bleirohre umwickelt, um das Anbrennen der Kautschukstopfen zu verhindern.

Um den Vergleich der Zersetzung der studierten Kohlenwasserstoffe durch das Magnesium sowie der erzielten Ausbeuten an beiden Magnesiumcarbiden zu ermöglichen, musste man unter gleich gehaltenen experimentellen Bedingungen arbeiten.

Bei dem Studium der Reaktionen gasförmiger Kohlenwasserstoffe wurden stets $3^3/_4$ Liter Gas mit konstanter Geschwindigkeit von 1 Liter in 52 Minuten über stets gleiche Menge von etwa 1·2 g metallischem Magnesium geleitet. Die konstante Geschwindigkeit liess sich leicht durch Benutzung zweier vorher ausgemessener Glasaspiratoren, die zur vorübergehenden Aufsammlung der Gase dienten, erreichen. Acetylen wurde in diesen Aspiratoren über gesättigter Kochsalzlösung, Methan über ausgekochtem Wasser aufgesammelt. Der Gasdruck in dem Aspirator wurde mit einem mit Wasser gefüllten Manometer kontrolliert. Die Gasgeschwindigkeit wurde konstant gehalten durch Regulierung der Kochsalzlösung oder des Wasserzuflusses, so dass der Gasdruck im Aspirator während der Arbeit keine Änderung erfuhr.

Für die Arbeiten mit flüssigen Kohlenwasserstoffen wurde ein Apparat zusammengestellt, der in der Fig. 1 abgebildet ist. Der betreffende Kohlenwasserstoff wurde in einen ausgemessenen Tropftrichter eingefüllt, dessen in eine Kapillare ausgezogenes Abflussrohr in ein T-Rohr eingesetzt war. Das seitliche Ansatzrohr stand in Verbindung mit den Wasserstoffreinigungsapparaten, das untere Seitenrohr mündete in dem Eisenrohre etwa 20 cm von dem vordern Ende des Rohres. Mittels dieser Einrichtung liess sich ein genügend regelmässiger Strom von Kohlenwasserstoffdämpfen erhalten; seine Konstanz wurde durch Zählen der von der Kapillare herabfallenden Kohlenwasserstofftropfen und Messen des Flüssigkeitsvolumens in dem Tropftrichter kontrolliert. Um das Aufsammeln der Kohlenwasserstoffe in dem untern, in das Eisenrohr eingesetzten Glasrohr zu verhindern, wurde ein ganz langsamer, diesen Zweck gerade erfüllender Wasserstoffstrom durchgeleitet. Der Inhalt des Tropftrichters wurde durch ein aufgesetztes Chlorcalciumrohr vor der Luftfeuchtigkeit geschützt. Bevor mit dem Anheizen des Ofens begonnen wurde, habe ich den Apparat mit trockenem, reinem Wasserstoff ausgespült; nach der beendeten Reaktion wurde das entstandene Reaktionsprodukt im langsamen Wasserstoffstrome abkühlen gelassen. Zur Analyse wurden die Reaktionsprodukte in evakuierten Exsikkatoren über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Die Menge der in den Reaktionsprodukten entstandenen Magnesiumcarbide wurde folgendermassen ermittelt: Die bei den Reaktionen erhaltenen Produkte wurden durch Wasser zersetzt und das entstandene Acetylen in das Cuproacetylenid, das Allylen in das Silberallylenid übergeführt. Auf Grund bestimmter Voraussetzungen über die Zusammensetzung und Zersetzungsweise beider Magnesiumcarbide konnte dann aus der resultierenden Kupfer- und Silberchloridmenge auf den Gehalt der Reaktionsprodukte an beiden Magnesiumcarbiden geschlossen werden. Zur Trennung des Acetylens von Allylen habe ich ein bereits von M. Berthelot[1]) indiziertes Verfahren benutzt, das auf der Unlöslichkeit des Cuproacetylenides und Löslichkeit des Cuproallylenides in einer ammoniakalischen, überschüssiges Ammoniumchlorid enthaltenden Cuprochloridlösung basiert. Zum praktischen Gebrauch habe ich folgende Trennungsmethode ausgearbeitet: Die durch Zersetzung mit Wasser aus den Reaktionsprodukten entstandenen Gase, welche neben Acetylen und Allylen nur Wasserstoff enthalten, werden zuerst durch Drechselwaschflaschen mit ammoniakalischer, überschüssiges Ammoniumchlorid enthaltende Cuprochloridlösung geleitet; das Acetylen wird von

[1]) Ann. Chim. Phys. [4] 9, 423 (1866).

dieser Lösung vollständig in Form des unlöslichen Cuproacetylenides zurückgehalten. Das Allylen wird in der Kälte teilweise gelöst, teilweise fällt es aber auch mit dem Acetylen als Cuproallylenid aus; die Farbe des entstandenen Niederschlages ist bei höherer Allylenkonzentration orangerot bis zeisiggelb. Die Anzahl der zum Zurückhalten des Acetylens verwendeten Waschflaschen war verschieden, je nach dem Gehalte der beiden Magnesiumcarbide in dem Reaktionsprodukte Bei der Analyse von Reaktionsprodukten, welche aus Acetylen und Magnesium bei den Temperaturen von 420 bis 540° entstehen und grosse Mengen von Magnesiumcarbid MgC_2 enthalten, wurden drei bis vier Waschflaschen verwendet auf 1 bis 1·5 g des Reaktionsproduktes. In übrigen Fällen reichte eine Waschflasche vollständig aus. Auf die Waschflaschen mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung wurden dann solche mit ammoniakalischer Silbernitratlösung angeschlossen, die zur Absorption des Allylens dienten. Auch die Anzahl der zur Absorption des Allylens benutzten Waschflaschen war je nach der Natur des Reaktionsproduktes verschieden gewählt. Bei der Analyse des Reaktionsproduktes, welches aus Pentan und Magnesium bei 700° entsteht, wurden acht Waschflaschen eingeschaltet. Es wurde aber stets die Anzahl so gewählt, dass in der letzten Waschflasche kein Niederschlag mehr entstand. Um den Druck in dem Zersetzungskolben bei Benutzung von mehr als fünf Waschflaschen zu verringern, wurde an die letzte Waschflasche ein Aspirator mit Wassermanometer angeschlossen.

Die Waschflaschen mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung wurden in ein Wasserbad gestellt, die erste Waschflasche mit ammoniakalischer Silbernitratlösung wurde mit kaltem Wasser gekühlt. Die ammoniakalische Cuprochloridlösung wurde dargestellt durch Auflösen von 20 g käuflichem Cuprochlorid in einer Lösung von 25 g Ammoniumchlorid in 60 ccm destilliertem Wasser und Übersättigen mit 80 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0·91); die ammoniakalische Silbernitratlösung durch Auflösen von 5 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser und Übersättigen mit 30 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0·91). Bei niedrigen Ammoniakkonzentrationen entstehen durch Einleiten von Allylen gelbe Niederschläge von basischem Silberallylenid, das aber durch überschüssiges Ammoniak in das weisse Silberallylenid übergeht. Die Zusammenstellung des Zersetzungsapparates ist aus der Fig. 3 ersichtlich.

Die zu untersuchenden Reaktionsprodukte, von welchen manche sehr hart und fest waren (Acetylen und Magnesium 460—590°) mussten, bevor sie in das Wägeröhrchen *A* eingebogen waren, zuerst in einem Stahlzylinder zerkleinert werden. Die Operation mit der Zerkleinerung

und der Abwage des Reaktionsproduktes musste sehr rasch ausgeführt werden, da die beiden Magnesiumcarbide durch die Luftfeuchtigkeit sehr rasch zersetzt werden. Die Zersetzung, welche durch Einschütteln des pulverigen Produktes aus dem Abwägeröhrchen *A* in das Wasser des Zersetzungskolbens *B* ausgeführt wurde, musste so reguliert werden, dass in der ersten Waschflasche in zwei Sekunden eine Gasblase durchgeht. Es ist unbedingt notwendig, damit die Absorption der grössern Acetylenmenge, die durch Umschütteln des Waschflascheninhaltes unterstützt

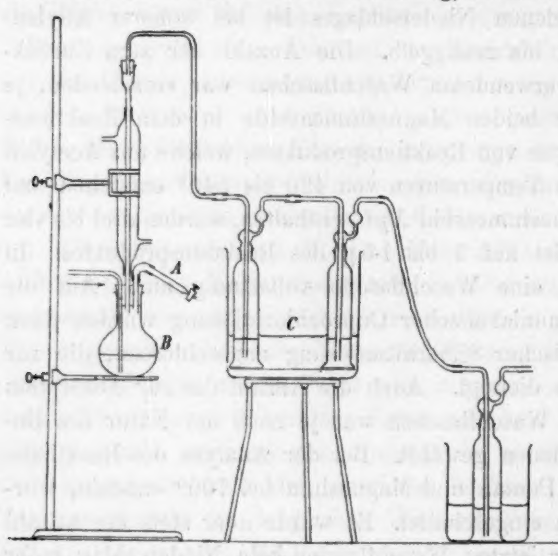


Fig. 3.

wird, eine vollständige ist, dass der Gasstrom ein sehr langsamer ist. Die letzten Reste des an den Wänden des Abwägeröhrchens gebliebenen Reaktionsproduktes, wurden durch Anschliessen auf ein Wasserreservoir von höherm Druck als der Gasdruck in dem Zersetzungskolben ist, ausgespült. Mit dem nachfolgenden vorsichtigen Erhitzen des Zersetzungskolbens und des Wasserbades, mit den mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung beschickten Waschflaschen wurde erst dann begonnen, bis in der ersten Waschflasche keine Gasblasen mehr durchgingen. Die Temperatur des Wasserbades wird langsam bis zum Kochpunkte erhöht. Durch Erhitzen des Inhaltes der Waschflaschen mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung wird unter diesen Arbeitsbedingungen der Niederschlag des Cuproacetylenides, wie durch Parallelversuche festgestellt wurde praktisch nicht verändert; dagegen aber geht die Hauptmenge des in der Lösung gelösten und teilweise als Cuproallylenid gefällten Allylens in die Waschflaschen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung über. Die letzten Reste des Allylens werden dann durch einen langsamen Wasserstoffstrom in die Waschflaschen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung übergespült. Mit dem Durchleiten des Wasserstoffes wird aber erst dann begonnen, wenn in

der vorletzten Waschflasche mit ammoniakalischer Silbernitratlösung kein Niederschlag von Silberallylenid mehr entsteht, da das mit Wasserstoff stark verdünnte Allylen viel langsamer und unvollständiger mit der ammoniakalischen Silbernitratlösung gefällt wird als bei höhern Konzentrationen.

Bei der gewählten Arbeitsweise und Apparaturzusammenstellung kann man das Acetylen und das Allylen praktisch quantitativ voneinander trennen und bestimmen, da, wie oben erwähnt, das Cuproacetylenid von der ammoniakalischen Cuprochloridlösung nicht verändert wird, und das Allylen aus dieser Lösung durch Erhitzen praktisch vollständig ausgetrieben wird und bei genügender Zahl von Waschflaschen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und langsamem Strome quantitativ gefällt wird. Der bei dieser Trennung stets erhaltene kristallinische Niederschlag von Silberallylenid war von rein weisser Farbe; unter dem Mikroskope wurden nur lange Nadeln konstatiert. Seine Silbermenge stimmte stets sehr gut mit der Theorie.

Der Niederschlag des Cuproacetylenides wurde zuerst durch Dekantation und dann auf dem Filter bis zur Farblosigkeit des Filtrates mit 3%igem Ammoniak ausgewaschen. Zur Kupferbestimmung wurde der Niederschlag mit Wasser in ein Becherglas gespült und in verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade gelöst. Bei grössern Kupfermengen wurde das Kupfer elektrolytisch aus salpetersaurer Lösung gefällt, bei geringern die Lösung in einem Porzellantiegel abgedampft, ausgeglüht und als Kupferoxyd gewogen. Der Niederschlag des Silberallylenides wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in heisser, verdünnter Salpetersäure gelöst, das Silber aus der entstandenen Lösung als Silberchlorid gefällt, in einem Goochschen Tiegel gesammelt, bei 140° getrocknet und gewogen. Der in dem Zersetzungskolben zurückgebliebene elementare Kohlenstoff wurde zwei Stunden digeriert in der Wärme mit verdünnter Salzsäure, filtriert durch einen bei 105° getrockneten und gewogenen Filter und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das abfliessende Filtrat keine Reaktion des Chlorions gab. Der bei 105° getrocknete und gewogene Filter wurde dann samt dem elementaren Kohlenstoff in einem Platintiegel verascht, die Menge des erhaltenen Magnesiumoxydes auf elementares Magnesium umgerechnet und von der Gesamtmenge des auf dem Filter gesammelten elementaren Kohlenstoffes abgezogen.

Reaktionen des Acetylens mit metallischem Magnesium.

In diesem Teile der vorliegenden Arbeit sollten die Ursachen jener bereits in der ersten Publikation (loc. cit.) festgestellten Erscheinung

eruiert werden, warum die aus Acetylen und metallischem Magnesium entstehenden Reaktionsprodukte mit Wasser ein Gemisch von Acetylen und Allylen, in einem sehr veränderlichen Verhältnisse liefern.

Durch genaues Beobachten und Einhalten der Reaktionstemperatur, unter gleichzeitiger Erhaltung eines konstanten Acetylenstromes, konnte ein klares Bild von dem Reaktionsverlaufe erhalten werden.

Es wurde gleich bei dem Anfange der Arbeit festgestellt, dass die Geschwindigkeit des Acetylenstromes einen grossen Einfluss hat auf die Erhaltung der Temperatur von reagierendem Magnesium und auch auf das Mengenverhältnis des Acetylens und Allylens. Bei dem stark exothermischen Charakter der Zersetzung von Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff, besonders bei Gegenwart von metallischem Magnesium wird die Temperatur des reagierenden Magnesiums, durch die freigewordene Reaktionswärme so erhöht, dass bei grösserer Geschwindigkeit des Acetylenstromes das Magnesium erglüht. Die unter diesen Verhältnissen dargestellten Reaktionsprodukte können dann nicht zum Studium des Temperatureinflusses benutzt werden.

Um den Einfluss der Wärmetönung der Zersetzung von Acetylen auf die spontane Erhöhung der Temperatur des reagierenden Magnesiums wo möglich auszuschliessen, musste die gewählte Geschwindigkeit des Acetylenstromes eine möglichst kleine sein; praktisch als die günstigste erwies sich jene von einem Liter Acetylen in ca. 52 Minuten. Bei den wieder allzu kleinen Gasgeschwindigkeiten ist die Zersetzung des Acetylens an den Porzellanwänden vor dem Schiffchen mit Magnesium verhältnismässig sehr gross, und die Arbeit wird dadurch nur erschwert.

Bei dem Studium des Einflusses der Temperatur auf den Reaktionsverlauf wurde folgendermassen verfahren:

In das Porzellanrohr, das mit einem in Alkohol getränktem Wattebausche von den Kondensations- und Polymerisationsprodukten des Acetylens nach jeder Benutzung gut gereinigt und dann getrocknet wurde, habe ich zuerst den Kautschukstopfen mit dem Schutzrohre des Thermoelementes und dem T-Zuleitungsrohre aufgesetzt; dann wurde das Schiffchen mit der gewogenen Menge des metallischen Magnesiums eingeschoben, und zwar symmetrisch in die heisseste Zone des Porzellanrohres. Nachdem auch der Kautschukstopfen mit dem Gasableitungsrohre aufgesetzt und die Verbindungen mit dem Wasserstoffapparate und dem Acetylenbehälter hergestellt wurde, wurden die zuständigen Reinigungs- und Trockenapparate für Acetylen und Wasserstoff mit einem stärkerem Strome dieser Gase ausgespült. Das Acetylen wurde gereinigt mit gesättigter Bleiacetatlösung, 10%iger salzsaurer Queck-

silberchloridlösung, der benutzte Wasserstoff mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung, wässeriger Silbernitratlösung und einer in einem kleinen elektrischen Röhrenofen auf ca. 500° erhitzten Kupferspirale. Beide Gase wurden mit festem Kaliumhydroxyd und Chlorcalcium getrocknet. Nachdem dann aus dem ganzen Apparate die Luft mit diesen Gasen ausgetrieben wurde, habe ich den Acetylenstrom abgesperrt, die Geschwindigkeit des weiter durchgeleiteten Wasserstoffes auf eine Blase in einer Sekunde reduziert und mit dem Erhitzen des elektrischen Ofens angefangen. Bis die gewünschte Temperatur erreicht und ca. 10 Minuten konstant gehalten werden konnte, wurde der Wasserstoff abgesperrt und aus dem Aspirator Acetylen mit konstanter Geschwindigkeit von ca. 1 Liter in 52 Minuten eingeleitet. Durch sehr vorsichtige Regulation der Vorschaltswiderstände wurde die mit dem Galvanometer angegebene Temperatur innerhalb $\pm 1^0$ konstant gehalten. Nachdem die bei allen Beobachtungen konstante Menge von Acetylen ($3^3/_4$ Liter auf ca. 1·2 g Magnesium) durchgeleitet wurde, habe ich den Acetylenstrom abgestellt, den Ofen aus der Leitung ausgeschaltet und in einem mässigen Wasserstoffstrome erkalten gelassen. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde dann in einem stark evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Zur Analyse wurde das aus dem Schiffchen herausgenommene und vom Asbestpapier sorgfältig gereinigte Reaktionsprodukt in einem Stahlzylinder zu kleinen Stücken zerkleinert und in dem erwähnten Abwägeröhrchen abgewogen.

Die Reaktionen wurden bei konstanter Temperatur in Temperaturintervallen von 20 bis 40° ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen und Analysen sind graphisch eingetragen in der Tabelle 4, auf der Abszissenachse sind die Temperaturen, bei welchen die Reaktionen ausgeführt wurden, und auf der Ordinatenachse die bei diesen Temperaturen erhaltenen prozentuellen Ausbeuten an beiden Magnesiumcarbiden und elementarem Kohlenstoffe. Durch die Kurve *A* werden angegeben die prozentuellen Ausbeuten an Magnesiumcarbid MgC_2 in dem erhaltenen Reaktionsprodukte, durch die Kurve *B* die Ausbeuten an Magnesiumcarbid MgC_2 die auf von elementarem Kohlenstoff freie Substanz berechnet sind, und die Kurven *C* und *D* die prozentuellen Ausbeuten an Magnesiumcarbide Mg_2C_3 in dem erhaltenen Reaktionsprodukte und in der von elementarem Kohlenstoff freien Substanz. Durch die Kurve *E* werden dann die prozentuellen Ausbeuten an ausgeschiedenem, elementarem Kohlenstoffe angegeben. Die Ausbeuteberechnungen wurden ausgeführt unter bestimmten Voraussetzungen über die Zusammensetzung und Zersetzungsweise beider Magnesiumcarbide, welche

Eigenschaften erst in dem Abschnitte über die Zusammensetzung der Magnesiumcarbide näher besprochen werden. Der Verlauf der Zersetzung beider Magnesiumcarbide mit Wasser kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

$$MgC_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + C_2H_2; \quad Mg_2C_3 + 4H_2O = 2\,Mg(OH)_2 + C_3H_4.$$

Aus der graphischen Darstellung in der Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Zersetzung des Acetylens, begleitet von der gleichzeitigen Bildung von Magnesiumcarbid MgC_2 beginnt bei ca. 400°. Von diesem Temperaturpunkte an angefangen, wächst die Menge des gebildeten Magnesiumcarbides MgC_2 sehr stark an und erreicht bei ca. 490° ihr Maximum, weiter über 490° hinauf nimmt sie wieder rasch ab; es enthalten aber die Reaktionsprodukte, welche bei ca. 700° entstehen noch nachweisbare Mengen an diesem Magnesiumcarbide MgC_2. Der Verlauf der Kurve *A* ist interessant im Vergleiche mit jener Kurve, welche bei dem Studium der Beständigkeit des Magnesiumcarbides MgC_2 erhalten wurde.

Bei 460° kann man bereits die gleichzeitige Entstehung des zweiten Magnesiumcarbides Mg_2C_3 beobachten. Das regelmässige, rasche Anwachsen der gebildeten Menge dieses Magnesiumcarbides konnte ich bis 545° verfolgen.

Bei höhern Temperaturen verläuft die Zersetzung des Acetylens durch das metallische Magnesium bereits mit so grosser Geschwindigkeit, dass auch bei der gewählten Geschwindigkeit von 1 Liter in 52 Minuten lokale Überhitzung nicht mehr verhindert werden kann.

Auf dem Durchschnitte sind die Reaktionsprodukte, welche bei höherer Temperatur als bei 550° dargestellt sind, nur in der obern Schicht von 2 bis 3 mm eine feste kompakte Masse; unter dieser Schicht zeigt das Produkt noch die Struktur des verwendeten Magnesiums, ist von gelblichgrauer Farbe, fast frei von elementarem Kohlenstoff. Man kann mit Rücksicht auf die Reaktionen der Paraffine mit dem Magnesium in dem Temperaturintervalle von 550 bis 720°, bei welchem auch sehr wenig Kohlenstoff abgeschieden wird, annehmen, dass in dieser untern Schicht nicht mehr primär das Acetylen an der Reaktion teilnimmt, sondern seine meistens in der obern Schicht entstehenden Produkte: Methan, Äthan usw.

Aus dem Verlaufe der Kurven *A* und *C* der Tabelle 4 kann man mit Sicherheit auf die Existenz zweier Magnesiumcarbide schliessen. Die erhaltenen Resultate geben jetzt eine gute Erklärung für die bereits in der ersten Arbeit (loc. cit.) beobachtete Tatsache, dass das Mengenverhältnis des Acetylens und Allylens, welche durch Zersetzung der Reaktionsprodukte des Acetylens und Magnesiums durch

Wasser erhalten werden, erheblichen Schwankungen bei den einzelnen Produkten unterworfen war. Es ist aus der Fig. 4 ersichtlich, dass die Farbe der erhaltenen Cuproniederschläge eine rotbraune ist, falls das Reaktionsprodukt bei 490° oder einer nahen Temperatur entsteht, eine gelbe, falls das Reaktionsprodukt oberhalb 600° dargestellt wird und von Übergangsfarben, falls das Produkt in dem Temperaturintervalle von 510 bis 590° gebildet wird. In der erwähnten ersten Arbeit konnte eine passende Erklärung der Synthese von Allylen aus Acetylen nicht gegeben werden, da die grosse Empfindlichkeit des Magnesiumcarbides MgC_2 gegenüber Temperaturen, welche höher sind als die Temperatur seiner Maximalbildung und sein eigentümliches Verhalten bei diesen Temperaturen noch nicht bekannt war.

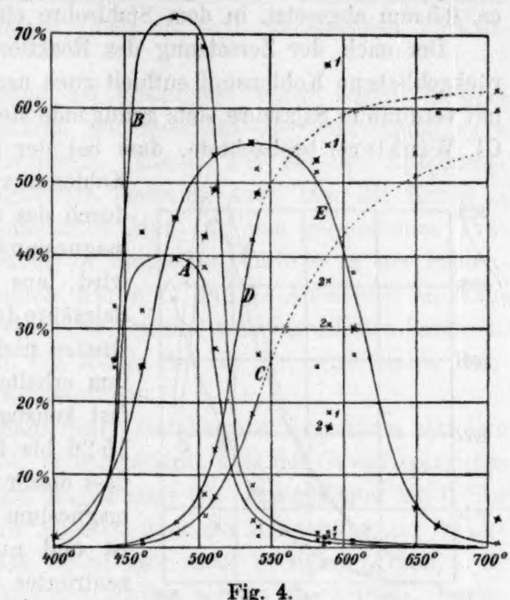


Fig. 4.

Die Reaktionsprodukte, welche in dem Temperaturintervalle von 465 bis 515° entstehen, sind harte, kompakte Massen, von stahlgrauer Farbe. Durch Wasser werden sie nicht energisch zersetzt. Die Reaktionsprodukte, die oberhalb 550° entstehen, bilden graue, spröde Massen; durch Wasser werden sie sehr energisch zersetzt. Die Reaktion des Acetylens mit dem Magnesium wurde bis 714° verfolgt. Aber schon bei dieser Temperatur war die Menge des an den Wänden des Reaktionsrohres und dem Porzellanschiffchen abgeschiedenen Kohlenstoffes so gross, dass das Rohr nach kurzer Zeit vollständig verstopft war.

Um den Einfluss des Röhrenmaterials auf die Zersetzung des Acetylens und die Ausbeuten an beiden Magnesiumcarbiden festzustellen, habe ich die bereits bei 590° im Porzellanrohre ausgeführte Reaktion des Acetylen mit metallischem Magnesium bei derselben Temperatur in einem Stahlrohre wiederholt. Die in dem Porzellanrohre erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 4 mit 1, die mit dem Stahlrohre erhaltenen Resultate mit 2 bezeichnet. Die Reaktion verläuft in

beiden Fällen recht verschieden, besonders differiert die Menge des in dem Produkte abgeschiedenen Kohlenstoffes. Auf der heissesten Stelle des Porzellanrohres war eine Schicht von elementarem Kohlenstoff von ca. 0·5 mm abgesetzt, in dem Stahlrohre eine solche von 6 mm.

Der nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser zurückgebliebene Kohlenstoff enthielt auch nach sorgfältigster Dekantation mit verdünnter Salzsäure stets genügende Mengen von Magnesium. Auch Cl. Winkler[1]) beobachtete, dass bei der Reduktion von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Erdalkalicarbonaten durch das metallische Magnesium, ein magnesiumhaltiger Kohlenstoff gebildet wird, aus dem man mit verdünnter Salzsäure das Magnesium über bestimmte Grenze nicht entfernen kann. Der von ihm erhaltene Kohlenstoff enthielt eine fast konstante Menge von Magnesium, 15·26 bis 16·98 %. Winkler meinte, dass dieser Kohlenstoff ein Kohlenstoffmagnesium enthält, das sehr beständig ist und nur durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure oder Königswasser zersetzt wird. Ob es sich in dem vorliegenden Falle um eine wohl definierte Verbindung von Kohlenstoff mit dem Magnesium handelt, oder nur um ein heterogenes Gemisch, in welchem der abgeschiedene Kohlenstoff kleine Partikelchen von elementarem Magnesium umhüllt und deren Auflösung verhindert, sollen weitere Arbeiten aufklären.

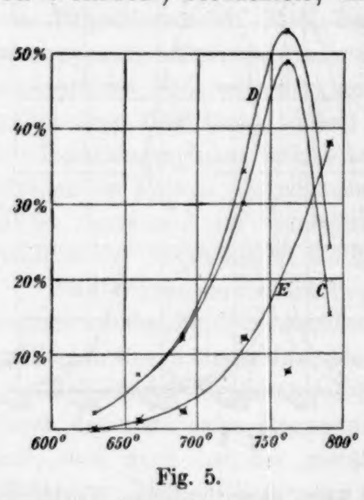


Fig. 5.

Die in der Fig. 4 eingetragenen Resultate beweisen, dass das von Berthelot (loc. cit.) aus Acetylen und Magnesium dargestellte Produkt auch beide Magnesiumcarbide enthielt.

Das pulverige, zu den sämtlichen Reaktionen benutzte und 6 Tage über Phosphorpentoxyd getrocknete Magnesium hatte folgende Zusammensetzung:

	I	II
Si	0·11 %	0·12 %
Al	0·35 %	0·41 %
Mg	98·95 %	98·86 %

Das Acetylen war aus dem technischen Calciumcarbid dargestellt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23, 2649** (1890).

Reaktionen des metallischen Magnesiums mit andern Kohlenwasserstoffen.

Es wurde gefunden, dass sämtliche untersuchte Kohlenwasserstoffe beide Magnesiumcarbide liefern, aber in sehr wechselnden Verhältnissen.

Die praktische Ausführung der Reaktionen wurde bereits in dem experimentellen Teile besprochen. Die Resultate dieser Untersuchungen werden wieder graphisch dargestellt. Gerade wie bei den Reaktionen des Acetylens mit dem Magnesium bedeuten auch hier die Kurve A die Ausbeuten an Magnesiumcarbid MgC_2 in dem gewonnenen Produkte, Kurve B die Ausbeuten an demselben Carbide in der kohlenstoffreien Substanz und ähnlich Kurve C und D Ausbeuten an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 in der ursprünglichen und kohlenstofffreien Substanz. Die Kurve E veranschaulicht die Menge des bei den betreffenden Temperaturen ausgeschiedenen Kohlenstoffes.

Die Zersetzung des Methans durch metallisches Magnesium verfolgte zum erstenmale Parkinson[1]); er konstatierte, dass der Gewichtszuwachs des im Methanstrome erhitzten Magnesiums ein ganz geringer ist: 0·03 g auf 3·0 g Magnesium. Nähere Angaben über die Temperatur, auf welche er das Magnesium erhitzt hat, findet man nicht in seiner Arbeit.

Aus meinen eigenen Beobachtungen, welche in der Fig. 5 graphisch eingetragen sind, ist ersichtlich, dass die Zersetzung des Methans durch das Magnesium bei verhältnismässig hoher Temperatur, bei ca. 600°, beginnt. Von den untersuchten Kohlenwasserstoffen beginnt die Zersetzung des einzigen Methans bei so hoher Temperatur.

Die Ausscheidung des Kohlenstoffes ist bei niedrigern Temperaturen eine ganz geringe; erst oberhalb 720° steigt seine Menge rapid an. Die Menge des gleichzeitig gebildeten Magnesiumcarbides Mg_2C_3 ist gegenüber der Menge des ausgeschiedenen Kohlenstoffes bis zu 750° eine verhältnismässig viel grössere. Erst oberhalb 780° wird das Verhältnis umgekehrt. Das Bildungsmaximum des Magnesiumcarbides Mg_2C_3 wurde bei 760° erreicht. Es ist interessant, dass die Bildung des Magnesiumcarbides MgC_2 bei einer Temperatur von 733° nur in Spuren nachgewiesen wurde; bei andern Temperaturen entsteht es nicht.

Das zu den Reaktionen benutzte Methan wurde durch Zersetzung des Aluminiumcarbides (Kahlbaum) mit Wasser dargestellt. Von den Spuren von Acetylen war es durch Waschen mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung befreit. Aufbewahrt wurde es in Glasaspiratoren

[1]) Journ. chem. soc. 5, 117 (1867).

über ausgekochtem, destilliertem Wasser. Durch Analyse wurde gefunden: 4·1% Wasserstoff und 95·9% Methan.

Von den Homologen des Methans wurde noch das Pentan und Oktan studiert. Als Pentan wurde die Fraktion des käuflichen Pentans (Schuchardt), welches nach dreimaliger Destillation zwischen 34·5 und 37·0° bei 751 mm überging, verwendet. Die Ergebnisse der Beobachtungen sind graphisch dargestellt in der Fig. 6.

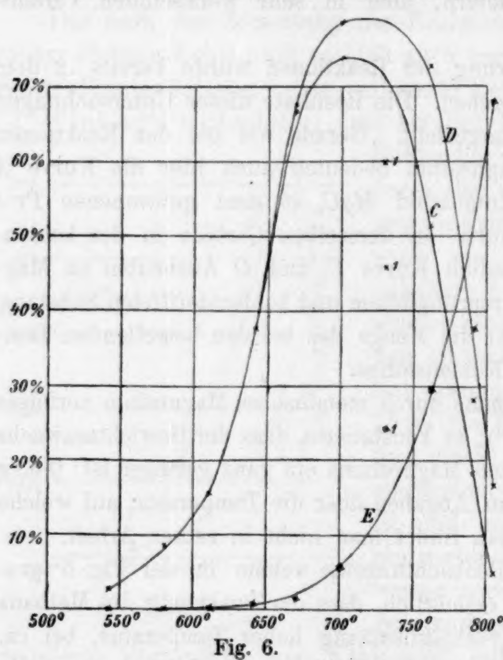


Fig. 6.

Die Zersetzung des Pentans beginnt bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur, bei ca. 515°. Die Ausscheidung des Kohlenstoffes bei dieser Reaktion ist bis zu 700° eine ganz minimale; erst oberhalb dieser Temperatur nimmt sie rasch zu. Die Menge des gebildeten Magnesiumcarbides Mg_2C_3 erreicht bis den zehnfachen Wert des ausgeschiedenen Kohlenstoffes; seine Menge steigt von 600° angefangen rasch an. Das Bildungsmaximum liegt bei ca. 700°.

Die Mengen des gebildeten Magnesiumcarbides MgC_2 sind gering:

bei 541°	0·11%	bei 701°	0·12%
„ 581°	0·09%	„ 732°	0·13%
„ 611°	0·14%	„ 761°	0·15%
„ 642°	0·12%	„ 792°	0·06%
„ 671°	0·10%	„ 802°	Spuren

Die in der Fig. 6 mit 1 bezeichneten Resultate wurden erhalten bei einer nicht genügend konstanten Geschwindigkeit des durchgeleiteten Pentans.

Zu den Reaktionen mit Oktan wurde die zwischen 119 und 124° bei 748 mm übergehende Fraktion des käuflichen Oktans (Schuchardt) nach viermaliger fraktionierter Destillation verwendet. Die erhaltenen Resultate sind graphisch in der Fig. 7 eingetragen.

Die Zersetzung des Oktans beginnt bereits bei ca. 500°. Die Ausscheidung des Kohlenstoffes ist gleich von Anfang an eine grössere als bei Pentan. Sehr rapid steigt seine Menge oberhalb ca. 730°. Die Menge des gebildeten Magnesiumcarbides Mg_2C_3 erreicht sein Maximum bei 700°. Das Magnesiumcarbid MgC_2 entsteht aus Oktan in grössern Mengen als aus den vorerwähnten Kohlenwasserstoffen:

bei 541°	0·20 %	bei 680°	0·22 %
„ 569°	0·28 %	„ 700°	0·25 %
„ 600°	1·07 %	„ 720°	0·21 %
„ 629°	0·52 %	„ 751°	0·16 %
„ 660°	0·41 %	„ 791°	Spuren

Bei dem Vergleiche der mit den drei studierten Paraffinen erhaltenen Resultate kann man folgendes konstatieren.

Die Zersetzung durch das Magnesium beginnt bei niedrigster Temperatur von den untersuchten Paraffinen bei dem Kohlenwasserstoffe mit dem grössten Molekulargewichte, dem Oktan.

Am Anfange wird die grösste Menge an Kohlenstoff auch von dem Oktan geschieden. Die grössten Ausbeuten an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 bei den niedrigen Temperaturen, wurden mit dem Oktan erhalten, die geringsten mit dem Methan. Bei dem Pentan betrug die Maximalausbeute an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 74 % bei 700°, bei dem Oktan 58 % bei 700° und bei dem Methan 50 % bei 760°. Es ist aber zu erwähnen, dass man diese Maximalausbeuten, die mit dem Pentan und dem Methan erhalten wurden, nicht genau vergleichen kann, da die Bedingungen, unter welchen die Reaktionen mit den beiden Kohlenwasserstoffen ausgeführt wurden, nicht genau dieselben waren.

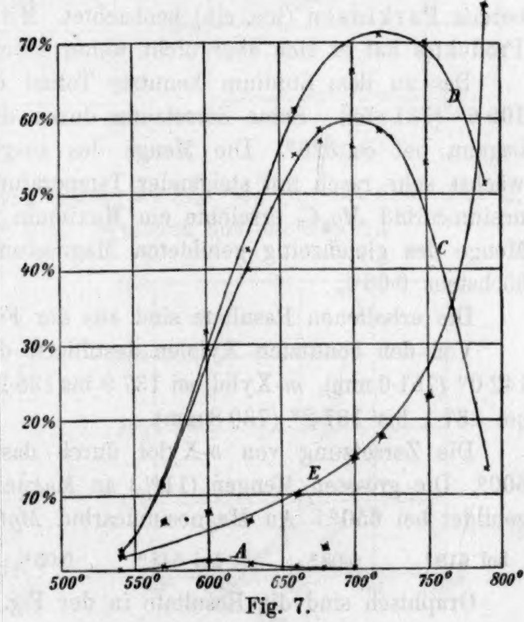


Fig. 7.

Bezüglich der Bildung von Magnesiumcarbid MgC_2 wurde folgendes festgestellt: Methan liefert kein Magnesiumcarbid MgC_2, Pentan

maximal 0·15% und Oktan maximal 1·07%. Die Menge des gebildeten Magnesiumcarbides MgC_2 wächst also bei den Anfangsgliedern mit dem Molekulargewichte.

Von den aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde die Zersetzung des Benzols, des Toluols und der drei Xylole durch das metallische Magnesium studiert.

Das benutzte Benzol destillierte bei 79·7 bis 79·8° (751·4 mm). Seine Zersetzung beginnt bei 550°. Die Menge des ausgeschiedenen Kohlenstoffes wächst rapid mit steigender Temperatur. Die Maximalgrenze des Magnesiumcarbides Mg_2C_3 wird bei ca. 680° gebildet. Die Menge des gebildeten Magnesiumcarbides MgC_2 betrug:

bei 588°	0·12%	bei 710°	0·12%
„ 630°	0·11%	„ 735°	0·04%
„ 660°	0·15%	„ 760°	0·06%
„ 685°	0·10%		

Die erhaltenen Resultate sind in der Fig. 8 graphisch dargestellt. Dass das Benzol durch erhitztes metallisches Magnesium zersetzt wird, wobei eine schwarze, Wasser zersetzende Masse resultiert, hat bereits Parkinson (loc. cit.) beobachtet. Mit der Natur des erhaltenen Produktes hat er sich aber nicht weiter beschäftigt.

Das zu dem Studium benutzte Toluol destillierte bei 109·5° bis 109·6° (731 mm). Seine Zersetzung durch das metallische Magnesium begann bei ca. 520°. Die Menge des ausgeschiedenen Kohlenstoffes wächst sehr rasch mit steigender Temperatur. Die Ausbeute an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 erreichte ein Maximum von 2% bei ca. 650°. Die Menge des gleichzeitig gebildeten Magnesiumcarbides MgC_2 erreichte höchstens 0·06%.

Die erhaltenen Resultate sind aus der Fig. 9 ersichtlich.

Von den benutzten Xylolen destillierte das *o*-Xylol bei 141·6° bis 142·0° (751·0 mm), *m*-Xylol bei 137·9 bis 138·2° (735·0 mm) und *p*-Xylol bei 137·1 bis 137·2° (730·8 mm).

Die Zersetzung von *o*-Xylol durch das Magnesium beginnt bei 600°. Die grössten Mengen (11%) an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 werden gebildet bei 650°. An Magnesiumcarbid MgC_2 wird gebildet:

bei 619° 0·08%; bei 648° 0·05%; bei 660° Spuren.

Graphisch sind die Resultate in der Fig. 10 aufgezeichnet.

Die Zersetzung von *m*-Xylol beginnt bei 580° (Fig. 11). Die Maximalmenge an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 8% entsteht bei 660°. An Magnesiumcarbid MgC_2 wurde gefunden:

bei 582°	0·06 %;	bei 640°	0·06 %;	bei 661°	0·04 %,
„ 612°	0·08 %;	„ 650°	0·09 %;	„ 690°	Spuren.

Die Zersetzung des *p*-Xylols beginnt bei ca. 550°. Bei 720° wird die grösste Menge an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 7 % gebildet. Die Menge

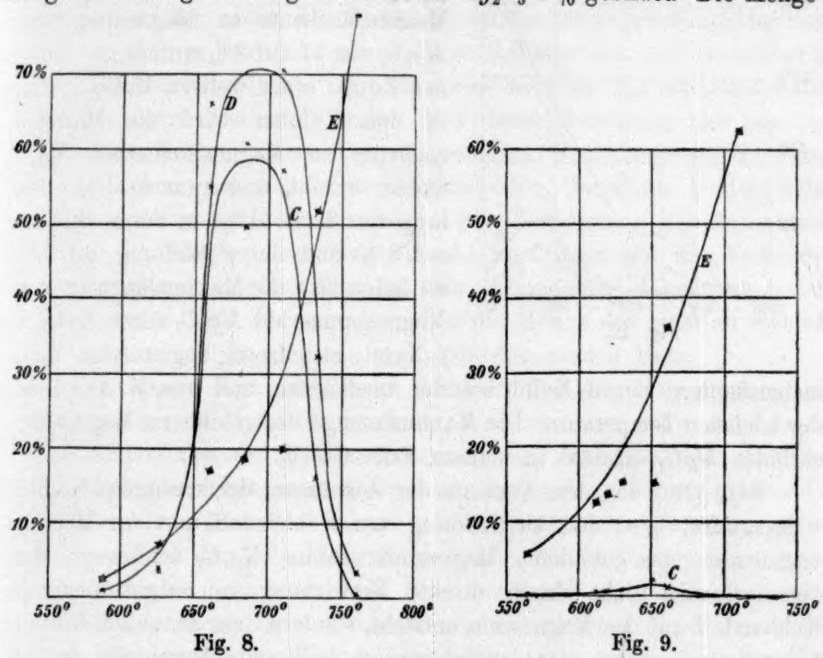


Fig. 8. Fig. 9.

des Magnesiumcarbides MgC_2 betrug bei 579° 0·11 %; bei 620° 0·07 %; bei 660° 0·05 %; bei 694° 0 %. Weiteres aus der Fig. 12.

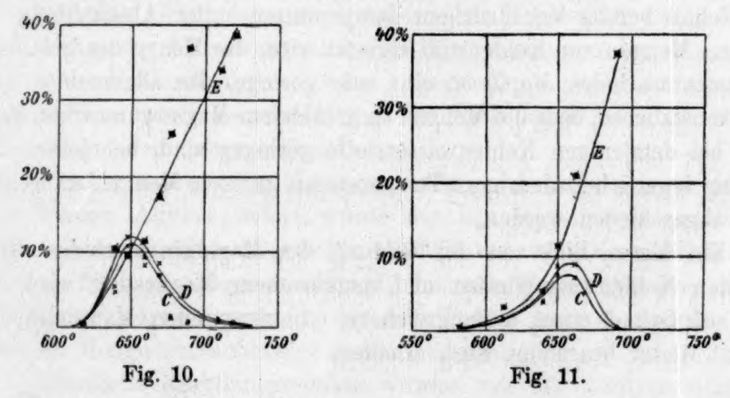


Fig. 10. Fig. 11.

Bei der nähern Betrachtung der mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Resultate kann man folgendes konstatieren:

Die Zersetzung von Toluol beginnt bei der niedrigsten Temperatur, bei 520°. Die grössten Mengen an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 bis 57% werden aus Benzol bei 680° gebildet. Durch den Zutritt einer Methylgruppe zu Benzol im Toluol wird die Maximalausbeute an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 von 57 auf 2% erniedrigt. Durch den Zutritt einer weitern Methylgruppe in den Xylolen wird die Maximalausbeute an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 wieder erhöht, und zwar in der *o*-Stellung von 2 auf 11%, in der *m*-Stellung auf 8% und der *p*-Stellung auf 7%. Es fallen also die Maximalausbeuten an Magnesiumcarbid Mg_2C_3 von *o*-Xylol zu *p*-Xylol; gleichzeitig liegen diese Maximalausbeuten von *o*-Xylol bei der niedrigsten und von *p*-Xylol bei der höchsten Temperatur. Die Maximalmenge des gebildeten Magnesiumcarbides MgC_2 erreicht in keinem Falle 0·15%.

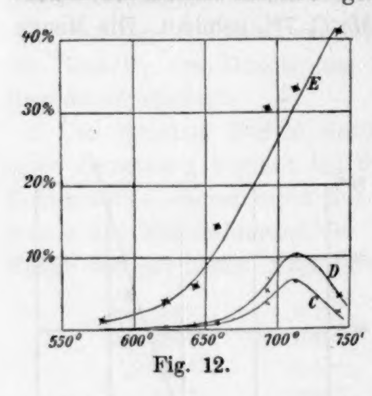


Fig. 12.

Man kann aus dem Verlaufe der Zersetzung der studierten Kohlenwasserstoffe, bzw. der Abscheidung von Kohlenstoff und der Mengenverhältnisse des gebildeten Magnesiumcarbides Mg_2C_3 schliessen, dass dieses Carbid nicht durch direkte Einwirkung von abgeschiedenem Kohlenstoff auf das Magnesium entsteht, sondern dass an seiner Bildung überwiegend, wenn nicht ausschliesslich bestimmte Bruchteile der betreffenden Kohlenwasserstoffe, deren Bildung durch das metallische Magnesium katalysiert wird, betätigt sein müssen. Denn z. B., ob zwar das Toluol bereits bei niedrigen Temperaturen unter Abscheidung von grossen Mengen von Kohlenstoff zersetzt wird, die Menge des gebildeten Magnesiumcarbides Mg_2C_3 ist eine sehr geringe. Im allgemeinen kann man konstatieren, dass die Mengen an gebildetem Magnesiumcarbid Mg_2C_3 stets bei demjenigen Kohlenwasserstoffe geringer sind, bei dessen Zersetzung bereits bei niedrigern Temperaturen grössere Mengen an Kohlenstoff abgeschieden werden.

Ein klares Bild von der Bildung des Magnesiumcarbides Mg_2C_3 aus den Kohlenwasserstoffen und metallischem Magnesium wird man erst auf Grund eines umfangreichern experimentellen Materiales, das derzeit weiter bearbeitet wird, erhalten.

Die Feststellung der

Zusammensetzung der beiden Magnesiumcarbide

konnte nicht mit einer einheitlichen, reinen Substanz ausgeführt werden, denn es gelang nicht die Trennung beider Magnesiumcarbide voneinander, sowie von dem elementaren Kohlenstoffe und metallischen Magnesium durchzuführen. Ich konnte aber doch das Ziel erreichen, nachdem ich zuerst festgestellt hatte, dass durch Zersetzung der aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen dargestellten Reaktionsprodukte durch Wasser neben Acetylen oder Allylen oder Gemische beider keine andern Kohlenwasserstoffe entstehen. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Magnesiumcarbide braucht man dann nur das Verhältnis des gebundenen Kohlenstoffes zu dem gebundenen Magnesium festzustellen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Menge des nicht an Kohlenstoff gebundenen Magnesiums vernachlässigt werden kann.

Die Menge des gebundenen Kohlenstoffes der Magnesiumcarbide wurde nach zwei Methoden bestimmt, und zwar: entweder wurden die Reaktionsprodukte durch Wasser zersetzt und das enstandene Acetylen oder Allylen nach bekannten Operationen in der Form der entsprechenden Alkinide oder durch Verbrennen mit Sauerstoff als Kohlendioxyd bestimmt. Wird der gebundene Kohlenstoff aus der Menge der entstandenen Alkinide berechnet, dann wird der durch Auflösung von metallischem Magnesium in verdünnter Salzsäure freigewordene Wasserstoff durch Verbrennung in Wasser übergeführt und auf metallisches Magnesium umgerechnet. Als an Kohlenstoff gebundenes Magnesium wird dann die Differenz des gesamten und metallischen Magnesiums in Rechnung gestellt. Wird dagegen der gebundene Kohlenstoff durch direktes Verbrennen der Alkine bestimmt, dann wird zuerst aus der entstandenen Menge des Kohlendioxydes die dem betreffenden Acetylen entsprechende Menge Wasserstoff berechnet und der Rest des Wassers auf elementares Magnesium umgerechnet.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Magnesiumcarbides, das mit Wasser Allylen liefert, wurde das aus Benzol und metallischem Magnesium bei 685° dargestellte Produkt benutzt. Dieses Produkt enthält ca. 50% an Magnesiumcarbid, das mit Wasser Allylen, und nur 0·09% an Magnesiumcarbid, das mit Wasser Acetylen liefert, welche letztere Menge vernachlässigt werden konnte.

Sämtliche Reaktionsprodukte wurden vor der Analyse mindestens 24 Stunden in einem stark evakuierten und durch eingelegte Heizplatte elektrisch auf ca. 60° erhitzten Exsikkator getrocknet. Zersetzt wurden

die Reaktionsprodukte in dem früher schon beschriebenen Zersetzungsapparate, an dem nur das Wasserstoffeinleitungsröhrchen durch einen kleinen Tropftrichter ersetzt war. Aus diesem wurde nach der erfolgten Zersetzung des Carbides verdünnte Salzsäure zum Auflösen des metallischen Magnesiums vorsichtig zugelassen. Die Zersetzungsgase wurden direkt aus dem Kühler in ammoniakalische Silbernitratlösung eingeleitet. Auf die Waschflaschen mit dieser Lösung wurde eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) zur Absorption des Ammoniaks angeschlossen, dann ein U-Rohr mit festem Kalihydrat und Chlorcalcium, ein U-Rohr mit Chlorcalcium, ein mit körnigem Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr, ein gewogenes Chlorcalciumrohr, ein Geisslerscher Kaliapparat und ein Schutzrohr mit Natronkalk und Chlorcalcium. Der Gewichtszuwachs des Kaliapparates war stets ein ganz geringer. Das Silberallylenid wurde in das Silberchlorid übergeführt, das in einem bei 140° getrockneten Goochschen Tiegel gesammelt wurde; das Gesamtmagnesium wurde in einem aliquoten Teile des Filtrates nach dem elementaren Kohlenstoff, nach der Methode von Schmitz bestimmt.

Abgewogen wurde 1·4836 g Substanz; erhalten wurde:

$AgCl$	1·2061	entsprechend	0·3029 g	Kohlenstoff des absorbierten Allylens,
CO_2	0·0041	„	0·0011 „	Kohlenstoff d. nicht absorbierten Allylens,
H_2O	0·1341	„	0·1809 „	metallisches Magnesium.
$Mg_2P_2O_7$	2·8837	„	0·6299 „	Gesamtmagnesium.

Das gefundene Verhältnis des gebundenen Kohlenstoffes und gebundenen Magnesiums ist:

0·3040 g : 0·4490 g oder 40·37 : 59·63.

Die Formel des Magnesiumcarbides Mg_2C_3 erfordert 42·54 : 57·46.

Bei dem Arbeiten nach der zweiten Methode wurden die getrockneten Zersetzungsgase direkt in dem Verbrennungsrohre mit Kupferoxyd verbrannt; der Apparat wurde zuerst mit Luft, zum Schlusse aber mit reinem Sauerstoff ausgespült.

Abgewogen wurde 1·1175 g Substanz, erhalten:

H_2O	0·3494 g,			
CO_2	0·9337 „	entsprechend	0·2546 g	Kohlenstoff des verbrannten Allylens
$Mg_2P_2O_7$	2·2960 „	„	0·5016 „	Gesamtmagnesium.

Es folgt aus der Zusammensetzung des Allylens C_3H_4, dass 0·2546 g Kohlenstoff entsprechen; 0·0285 g Wasserstoff aus dem Reste von 0·0106 g Wasserstoff des erhaltenen Wassers wird dann das metallische Magnesium zu 0·1279 g berechnet. Das Verhältnis des gebundenen Kohlenstoffes und des gebundenen Magnesiums ist:

0·2546 g : 0·3737 g oder 40·53 : 59·47,

gegenüber dem theoretischen Werte:

$$42{\cdot}54 : 57{\cdot}46.$$

In dem gefundenen Verhältnisse sind die Werte für das gebundene Magnesium gegenüber dem theoretischen Werte etwas höher, was seine Erklärung im folgenden findet:

Die Menge des anders als an Kohlenstoff gebundenen Magnesiums ist wahrscheinlich nicht praktisch gleich Null, wegen der Schwierigkeit, die letzten Spuren von Luft aus dem mit Magnesiumpulver gefüllten Schiffchen zu entfernen; wobei die grosse Fähigkeit des metallischen Magnesiums sich bei den studierten Temperaturen mit Sauerstoff und Stickstoff energisch zu verbinden, sehr ins Gewicht fällt. Auch kann man die Verluste an Allylen, welche während der Operationen mit dem Zerkleinern, Füllen des Röhrchens und der Abwage entstehen, nicht verhindern.

Die Entstehung von Allylen aus diesem Magnesiumcarbide Mg_2C_3 kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

$$Mg_2C_3 + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 + C_3H_4.$$

Die Bildung dieses Magnesiumcarbides aus Kohlenwasserstoffen und Alkoholen ist, wie ich qualitativ festgestellt habe, eine allgemeine Reaktion. Es enthalten also auch die von Keiser (loc. cit.) aus Alkoholen oder Aceton dargestellte Produkte nicht Magnesiumallylenid sondern das Magnesiumkarbid Mg_2C_3. Denn die Formel des Magnesiumallylenides $Mg(C_3H_3)_2$ erfordert das Verhältnis des gebundenen Kohlenstoffes und des gebundenen Magnesiums 74·76 : 25·24, welches sehr verschieden von dem gefundenen 40·5 : 59·5 ist. Ausserdem müsste ein Produkt, welches ca. 45% Allylen liefert, 2·96% Wasserstoff enthalten. Ich habe durch Elementaranalyse dieser Produkte nur 0·24 und 0·31% Wasserstoff gefunden. Auch ist es schwer verständlich, dass ein Komplex $-C \equiv C - CH_3$ bei den hohen Temperaturen von ca. 650° entstehen und in den gegebenen Konzentrationen solche Beständigkeit zeigen würde.

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung des mit Wasser Acetylen liefernden Magnesiumcarbides wurde auch nach beiden Methoden gearbeitet. Zu den Analysen wurden die aus Acetylen und metallischem Magnesium bei 485° entstehenden Produkte benutzt; sie enthalten durchschnittlich ca. 40% an diesem Carbide und ca. 0·5% an Magnesiumcarbid Mg_2C_3. Zur Absorption des Acetylens und seiner Trennung von dem Allylen wurde eine ammoniakalische, überschüssiges Ammoniumchlorid enthaltende Cuprochloridlösung, die auf drei Drechselsche Waschflaschen verteilt war, benutzt. An diese Waschflaschen wurden noch zwei Waschflaschen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung an-

geschlossen. Im übrigen war die Zusammenstellung des Apparates dieselbe wie bei der Bestimmung der Zusammensetzung des Magnesiumcarbides Mg_2C_3.

Abgewogen wurde 1·2408 Substanz; erhalten:

H_2O	0·1460 g	entsprechend	0·1970 g	metallisches Magnesium,
CO_2	0·0022 „	„	0·0006 „	Kohlenstoff des nicht absorb. Allylens,
$AgCl$	0·0044 „	„	0·0011 „	Kohlenstoff des absorbierten Allylens,
Cu	1·3172 „	„	0·2487 „	Kohlenstoff des absorbierten Acetylens,
$Mg_2P_2O_7$	2·2085 „	„	0·4824 „	Gesamtmagnesium.

Man erhält dann nach dem Abziehen des Kohlenstoffes und des Magnesiums des Magnesiumcarbides Mg_2C_3 das Verhältnis: gebundener Kohlenstoff zu dem gebundenen Magnesium 0·2487:0·2832 oder 46·76:53·24 gegenüber dem theoretischen 49·66:50·34, das die Formel MgC_2 fordert. In einem andern Falle wurde 1·7395 g Substanz abgewogen und folgende Mengen erhalten:

H_2O	0·1503 g	entsprechend	0·2028 g	metallisches Magnesium,
CO_2	0·0029 „	„	0·0008 „	Allylenkohlenstoff,
$AgCl$	0·0106 „	„	0·0026 „	„ ,
Cu	1·9642 „	„	0·3707 „	Acetylenkohlenstoff,
$Mg_2P_2O_7$	2·8102 „	„	0·6139 „	Gesamtmagnesium.

Das gefundene Verhältnis ist dann 0·3707 : 0·4066 oder 47·69 : 52·31 gegenüber 49·66 : 50·34 der Theorie für die Formel MgC_2.

Beim Arbeiten nach der zweiten Methode wurde gefunden:

	I	II
Auf	1·1234 g	1·6652 g
H_2O	0·2709 „	0·4165 „
CO_2	0·7638 „	1·0283 „
$Mg_2P_2O_7$	1·8260 „	2·7560 „

Nach entsprechender Korrektion für 0·5% des Magnesiumcarbides Mg_2C_3 wird folgendes Verhältnis gefunden:

46·04 : 53·96 und 46·41 : 53·59 statt 49·66 : 50·34

der Theorie.

Die Erklärung für die höhern Werte des Magnesiums wurde bereits bei dem Magnesiumcarbide Mg_2C_3 gegeben. Die Zersetzung des Magnesiumcarbides MgC_2 kann dann durch das Schema:

$$MgC_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + C_2H_2$$

wiedergegeben werden.

Beständigkeit beider Magnesiumcarbide bei hohen Temperaturen.

Moissan (loc. cit.) hat nachgewiesen, dass das aus Acetylen und Magnesium dargestellte Magnesiumcarbid bei der Temperatur des elek-

trischen Bogenofens nicht mehr beständig ist. Im folgenden werde ich beweisen, dass dieses Carbid MgC_2 bei hohen Temperaturen viel unbeständiger ist, als man bisher annahm, und werde die Temperaturgrenzen seiner Existenzmöglichkeit näher angeben.

Zu diesem Studium wurden wieder Produkte benutzt, die aus Acetylen und Magnesium bei 490° dargestellt werden und etwa 40% Magnesiumcarbid MgC_2 enthalten. Diese Produkte wurden stets 30 Minuten in trockenem, reinem Wasserstoff im Porzellanschiffchen, das in dem Stahlrohr eingesetzt war, auf konstante Temperatur erhitzt. Das auf 1318° erhitzte Produkt gab bei der Zersetzung durch verdünnte Salzsäure mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung keinen, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung nur ganz unbedeutenden Niederschlag. Die Substanz enthielt 94·6% elementaren Kohlenstoff. Bei der hohen Temperatur sublimierte das meiste Magnesium aus dem Produkte und wurde auf den kältern Teilen des Schutzrohres des Thermoelementes im geschmolzenen Zustande und feinen Nadeln niedergeschlagen gefunden. Ein auf 1185° erhitztes Produkt lieferte nur ganz geringe Menge von Cuproacetylenid und Silberallylenid. Die Substanz enthielt 94·2% elementaren Kohlenstoff. Nach 30 Minuten langem Erhitzen des Produktes auf:

1030° enthielt die Substanz	0·05% MgC_2,	0·02% Mg_2C_3,	94·7%	element. Kohlenstoff
920° „ „ „	0·09% MgC_2,	0·16% Mg_2C_3,	94·3%	„ „
874° „ „ „	0·08% MgC_2,	0·21% Mg_2C_3,	94·5%	„ „

Durch Erhitzen des aus Acetylen und Magnesium bei 488° dargestellten Produktes, das 40·4% Magnesiumcarbid MgC_2 und nur 0·6% Magnesiumcarbid Mg_2C_3 enthielt, auf 610° kam ich zu einem überraschenden Resultate: Die Substanz enthielt nur 0·8% Magnesiumcarbid MgC_2 und 31·7% Magnesiumcarbid Mg_2C_3. Bei dieser Temperatur wurde das Magnesiumcarbid MgC_2 bis auf geringe Menge fast vollständig zersetzt, dagegen wurde aber die Menge des Magnesiumcarbides Mg_2C_3 auffallend vergrössert.

Um die Einwirkung fremder Körper auf das Magnesiumcarbid MgC_2 bei dieser Temperatur vollkommen auszuschliessen, habe ich das Produkt in reinem Porzellanschiffchen und Porzellanrohre im Vakuum von 0·1 mm auf 591° 30 Minuten erhitzt. Die Substanz enthielt dann 0·7% Magnesiumcarbid MgC_2 und 29·4% Magnesiumcarbid Mg_2C_3. Es ist dadurch bewiesen, dass das Magnesiumcarbid MgC_2 bei höhern Temperaturen Kohlenstoff abspaltet, und das zweite Magnesiumcarbid Mg_2C_3 liefert nach dem Schema: $2\,MgC_2 \rightarrow Mg_2C_3 + C$. Die Vergrösserung der Menge an elementarem Kohlenstoff in der erhitzten Substanz wurde in sämt-

lichen Fällen konstatiert. Bei noch höhern Temperaturen wird aber dieses Carbid zersetzt in seine Komponenten: $Mg_2C_3 \rightarrow Mg_2 + C_3$. Um ein klares Bild von dem Verlaufe dieser beiden Reaktionen zu erhalten, wurden die bei 490° dargestellten Reaktionsprodukte, die am meisten Magnesiumcarbid MgC_2 enthalten, bei sukzessive ansteigenden Temperaturen in dem Intervalle von 520 bis 770° stets bei konstanter Temperatur 30 Minuten erhitzt. Die Erhitzung wurde in trockenem Wasserstoffstrome im Stahlrohre vorgenommen. Das zu der Erhitzung benutzte Reaktionsprodukt wurde in einem Stücke von etwa 1·2 g Gewicht gelassen. Die zur Erhöhung der Temperatur im Rohrinnern von 490 auf 640° nötige Zeit beträgt etwa 15 Minuten und umgekehrt etwa 20 Minuten. Bei der Temperatur von 770° braucht man 25 und 30 Minuten. Obzwar die zum Temperaturanstiege und -abfalle bei den verschiedenen Temperaturen nötige Zeit nicht die gleiche eingehalten wurde, habe ich trotzdem befriedigende Resultate erhalten, da die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Sinne $2MgC_2 \rightarrow Mg_2C_3 + C$ mit der steigenden Temperatur sehr rasch wächst; so enthielt ein Reaktionsprodukt nach 6 Minuten langem Erhitzen auf 570° 3·10% Magnesiumcarbid MgC_2 und 28·6% Magnesiumcarbid Mg_2C_3. Nach 30 Minuten langem Erhitzen würde das Produkt, schliessend aus der Form der Kurve *A* und *C* der Tabelle 13, 3% Magnesiumcarbid MgC_2 und 32·2% Magnesiumcarbid Mg_2C_3 enthalten. Die mit der genauen Feststellung des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sich befassende Arbeit ist im Gange.

Die Resultate der systematischen Beobachtungen sind eingetragen auf der Tabelle 13; auf der Ordinatenachse sind die Mengen beider Magnesiumcarbide in Prozenten, auf der Abszissenachse die entsprechenden Temperaturen, auf welche das bei 490° dargestellte Produkt 30 Minuten erhitzt war, aufgetragen. Die Kurve *A* gibt die Veränderung der prozentualen Menge an Magnesiumcarbid MgC_2 mit steigender Temperatur an, berechnet auf ursprüngliche Substanz, Kurve *B* dasselbe, berechnet auf von elementarem Kohlenstoff freie Substanz; ähnlich dann die Kurven *C* und *D* dasselbe für das Magnesiumcarbid Mg_2C_3. Die Kurve *E* zeigt das Anwachsen der Menge von elementarem Kohlenstoff durch die Reaktionen $2MgC_2 \rightarrow Mg_2C_3 + C$; $Mg_2C_3 \rightarrow Mg_2 + C_3$ mit steigender Temperatur. Die graphische Darstellung lehrt, dass bis zu etwa 610° die Reaktion $2MgC_2 \rightarrow Mg_2C_3 + C$ überwiegt, oberhalb 610° dann die Reaktion $Mg_2C_3 \rightarrow Mg_2 + C_3$. Die quantitative Abspaltung des Kohlenstoffes kann man an der Kurve *E* gut verfolgen. Die Resultate der Beobachtung von Gleichgewichtszuständen werde ich in dem zweiten Teile der Arbeit mitteilen. Die graphische Darstellung der Tabelle 13

lässt auch die grosse Empfindlichkeit des Magnesiumcarbides MgC_2 bei hohen Temperaturen erkennen. Bereits durch 30 Minuten langes Erhitzen auf eine Temperatur, welche nur 50° höher liegt als die Temperatur seiner Maximalbildung, werden 60% dieses Carbides in elementaren Kohlenstoff und das Magnesiumcarbid Mg_2C_3 gespalten. Durch 30 Minuten langes Erhitzen auf eine um 100° höhere Temperatur wird es mit grosser Geschwindigkeit quantitativ in das Magnesiumcarbid Mg_2C_3 übergeführt. Es wird dadurch also bewiesen, dass das Magnesiumcarbid MgC_2 nicht nur bei den Temperaturen des elektrischen Ofens nicht mehr beständig ist, sondern dass seine mittlere Existenzgrenze bei 600° liegt. In sehr geringen Mengen wurde es aber auch noch bei 1030° nachgewiesen. Seine Zersetzung beginnt bereits oberhalb 490°.

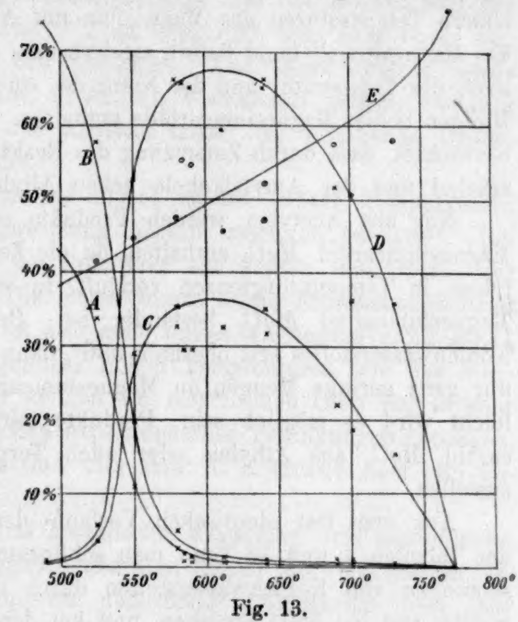


Fig. 13.

Bezüglich der weitern allgemeinen Eigenschaften des Magnesiumcarbides MgC_2, welche meistens an dem aus Acetylen und Magnesium bei 490° dargestellten Produkte beobachtet wurden, sei noch folgendes angeführt:

Ein passendes Lösungsmittel wurde für dieses Carbid nicht gefunden. Durch Wasser wird es nicht besonders energisch zersetzt. Man kann zwar bei dem Berühren mit feuchtem Filterpapier starke Wärmeentwicklung konstatieren, welche aber nicht zum Erglühen der Substanz ausreicht.

Die Bildung des Magnesiumcarbides MgC_2 durch Einwirkung von metallischem Magnesium bei höhern Temperaturen auf kohlenstoffhaltige Substanzen ist eine allgemeine Reaktion; sie verläuft aber gleichzeitig mit der Bildung des Magnesiumcarbides Mg_2C_3. Das Mengenverhältnis beider Magnesiumcarbide ist recht verschieden, je nach der Natur des zu der Reaktion angewendeten Körpers und der Temperatur.

Quantitativ habe ich diese Verhältnisse an einer Reihe von Kohlenwasserstoffen verfolgt; qualitativ habe ich die Bildung beider Carbide

aus Alkoholen, Ketonen und Aldehyden nachgewiesen, bei welchen Reaktionen die Verhältnisse durch die Gegenwart von Sauerstoff noch komplizierter werden. Durch diese Arbeiten wird bewiesen, dass bei höhern Temperaturen das Magnesium mit Alkoholen und Aceton nicht das Magnesiumallylenid liefert, sondern dass man Produkte erhält, die je nach der Temperatur und der Natur des studierten Körpers, wechselnde Mengen beider Magnesiumcarbide enthalten. Keiser (loc. cit.) hat selber beobachtet, dass durch Zersetzung des Reaktionsproduktes von Isobutylalkohol und der Amylalkohole neben Allylen auch Acetylen entsteht.

Nur aus Acetylen werden Produkte erhalten, die mehr als 2% Magnesiumcarbid MgC_2 enthalten, da die Zersetzung des einzigen Acetylens in Temperaturgrenzen verläuft, in welchen noch das gebildete Magnesiumcarbid MgC_2 beständig ist. Beginnt die Zersetzung des Kohlenwasserstoffes erst oberhalb 530°, dann kann das Reaktionsprodukt nur ganz geringe Mengen an Magnesiumcarbid MgC_2 enthalten. Vielleicht wird es möglich sein, Produkte mit mehr als 2% Magnesiumcarbid MgC_2 aus Äthylen oder auch Terpenkohlenwasserstoffen darzustellen.

Aus dem fast identischen Verlaufe der Kurven A, B, C und D der Tabellen 4 und 13 kann man schliessen, dass bei sämtlichen Zersetzungen von Kohlenwasserstoffen durch das metallische Magnesium, welche erst bei 550° beginnen, und bei denen Produkte entstehen, die nur geringe Mengen an Magnesiumcarbid MgC_2 enthalten, wird intermediär das Magnesiumcarbid MgC_2 gebildet, welches aber bei der hohen Temperatur unter Kohlenstoffabspaltung in das Magnesiumcarbid Mg_2C_3 übergeht.

Viel energischer als das Magnesiumcarbid MgC_2 wird durch Wasser das Magnesiumcarbid Mg_2C_3 zersetzt. Die Zersetzung von Reaktionsprodukten, welche mindestens 40% Mg_2C_3 enthalten, verläuft so rasch unter gleichzeitiger Entwicklung von grosser Wärmemenge, dass es beim Berühren mit einem befeuchteten Metallgegenstand oder noch besser mit befeuchtetem Filterpapier erglüht und an der Luft verbrennt. Besonders effektvoll lässt sich diese Eigenschaft an Produkten zeigen, die aus Pentan, Oktan oder Acetylen bei 650 bis 700° dargestellt wurden. Die Zersetzung des aus Benzol bei 690° dargestellten Produktes, trotzdem es etwa 55% Mg_2C_3 enthält, ist weniger energisch, da der in grösserer Menge abgeschiedene Kohlenstoff die Partikelchen des Carbides mehr umhüllt. Bei der Zersetzung der aus Pentan und Oktan dargestellten und viel Mg_2C_3 enthaltenden Produkte durch Einschütten in das Wasser des Zersetzungskolbens wurde ein Funkeln des

auf die Wasseroberfläche fallenden Pulvers beobachtet, welches durch lokale Überhitzung verursacht wird; in einigen Fällen, wenn bereits eine grössere Menge des Produktes zersetzt und der Kolben also mit einem Gemisch von Luft und Allylen ausgefüllt war, kam es zu Explosionen ohne Detonation des Apparates. Aus dieser Ursache wurde der ganze Zersetzungsapparat zuerst mit Wasserstoff gefüllt, wodurch die explosive Zersetzung des Allylens unter den gegebenen Druckverhältnissen verhindert wird.

Auch das Magnesiumcarbid Mg_2C_3 ist bei höhern Temperaturen wenig beständig. Seine Zersetzung beginnt merklich bei 700°. Bei 780° ist es, ausgenommen bei Produkten aus Pentan und Oktan, nur in Spuren nachgewiesen. Die obere Grenze seiner Existenzmöglichkeit liegt bei etwa 1200°. Es ist also auch dieses Magnesiumcarbid Mg_2C_3 gerade so empfindlich gegenüber hohen Temperaturen wie das Magnesiumcarbid MgC_2. Beide können im elektrischen Ofen nur in sehr kleinen Mengen unter ähnlichen experimentellen Bedingungen entstehen, unter welchen P. Lebeau (loc. cit.) und R. E. Stade (loc. cit.) gearbeitet haben.

Um zu erfahren, ob das metallische Magnesium mit elementarem Kohlenstoff auch direkt Magnesiumcarbide liefert, habe ich gleiche Gewichtsteile von Magnesiumpulver und reiner Zuckerkohle stets zwei Stunden im langsamen Wasserstoffstrome auf konstante Temperatur erhitzt. Die Zuckerkohle (Kahlbaum) wurde vor der Verwendung zwei Stunden auf 520° im Vakuum erhitzt.

Es wurde dann in den erhaltenen Präparaten gefunden:

	MgC_2	Mg_2C_3
bei 530°	Spuren	0·04%
„ 570°	0·05%	0·04%
„ 610°	0·04%	0·08%
„ 650°	—	0·11%
„ 690°	—	0·16%
„ 740°	—	0·20%

Durch Erhitzen von metallischem Magnesium mit im Vakuum geglühter Zuckerkohle werden also beide Magnesiumcarbide gebildet, das Magnesiumcarbid MgC_2 in ganz geringer Menge und sehr beschränktem Temperaturintervalle. J. Pring[1]) führt an, dass durch Erhitzen von Magnesium mit Kohlenstoff im Vakuum kein Acetylen lieferndes Carbid entsteht. Das in Mengen bis 0·2% entstehende Magnesiumcarbid Mg_2C_3 ist identisch mit jenem, welchem Pring ohne genügend grosses ex-

[1]) Journ. Chem. Soc. 93, 2107 (1908).

perimentelles Material die Zusammensetzung Mg_2C zuschrieb und das durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure angeblich (probably) Methan liefern soll.

Es war bisher kein einziger Fall bekannt, dass ein Element mehr als ein gut definiertes, einfaches Carbid liefert, welches durch Wasser oder verdünnte Mineralsäuren unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt wird. In den Zersetzungsgasen der bisher bekannten Carbide wurden neben Wasserstoff nur Acetylen, Methan mit seinen flüssigen und festen Homologen und Äthan mit seinen Homologen nachgewiesen. Allylen war noch niemals als Zersetzungsprodukt der Carbide konstatiert und durch seine Derivate identifiziert. Moissan[1]) hat zwar bei der Zersetzung des Cercarbides an der Luft die Entwicklung eines durch den Geruch an Allylen erinnernden Gases konstatiert, aber in den Analysenresultaten der Zersetzungsgase dieses Carbides führt er bloss Acetylen, Methan und Äthan an.

Die in der vorliegenden Arbeit festgestellte Existenz zweier Magnesiumcarbide, MgC_2 und Mg_2C_3, ist das erste und vorläufig das einzige Beispiel, dass ein Metall zwei einfache und gut definierte Carbide liefert, was noch dadurch interessanter ist, dass beide Carbide, eng genetisch zusammenhängend, zwei verschiedene Alkine, das Acetylen und das Methylacetylen, bei der Zersetzung mit Wasser liefern. Da die beiden Magnesiumcarbide sehr leicht dargestellt werden können, und auch eine bequeme Methode zur quantitativen Trennung von Acetylen und Allylen ausgearbeitet wurde, so ist das Allylen ein sehr leicht zugängliches Material geworden.

[1]) Der elektrische Ofen, 284.

Brünn, Versuchschemisches Laboratorium der landwirtschaftlichen Landesversuchsstation.

Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen.

Von

The Svedberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 10.

Allgemeines und Theoretisches.

Wird eine kolloide Lösung durch ein Ultramikroskop betrachtet, dessen Okular mit einer derart gewählten Blende versehen ist, dass nur wenige Teilchen auf einmal gesehen werden können, so bemerkt man bald, dass der Momentanwert der Teilchenanzahl sich noch hin und her um ziemlich grosse Beträge verändert. Will man auf diese Weise für die Volumeneinheit die mittlere Teilchenzahl ermitteln, so muss man eine Reihe von Momentanwerten bestimmen und daraus das Mittel nehmen. So haben bekanntlich Siedentopf und Zsigmondy verfahren bei ihren klassischen Untersuchungen über die Teilchengrössen in kolloiden Goldlösungen[1]).

Diese Erscheinung, die ja jedem Ultramikroskopiker wohlbekannt ist, hat natürlich als Ursache die Brownsche Bewegung. Ebenso wie das direkte Studium der Brownschen Bewegung der einzelnen Teilchen kann natürlich ein Studium der zeitlichen Veränderungen der in einem bestimmten „optisch begrenzten" Volumen befindlichen Anzahl von Teilchen als Grundlage für eine Prüfung der Gültigkeit der Gasgesetze für kolloide Lösungen und also auch als Beweis für die Richtigkeit der Molekulartheorie benutzt werden.

Um eine solche Prüfung ausführen zu können, muss man aber im Besitze einer Formel sein, welche experimentell bestimmbare Quantitäten als Funktion der gastheoretischen Grössen darstellt.

Solche Formeln fand ich glücklicherweise in zwei Arbeiten von M. v. Smoluchowski aus den Jahren 1904 und 1907 (1908)[2]). Seine Resultate sind in kurzem folgende.

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 10, 1–39 (1903).

[2]) Festschrift, Ludwig Boltzmann gewidmet, Leipzig 1904, S. 626–641.

In einer Gasmasse denke man sich ein gewisses Volumen geometrisch — nicht aber mechanisch — begrenzt. Die Anzahl der Gasmoleküle, die bei gleichförmiger Verteilung der Moleküle in diesem Volumen enthalten wären, nenne man ν. Infolge der Molekularbewegung wird aber der Momentanwert der Molekülzahl bald kleiner, bald grösser als dieser Mittelwert sein. Diesen Momentanwert nenne man n. Die relative momentane Abweichung δ vom Mittelwert ν wird dann:

$$\delta = \frac{n - \nu}{\nu}.$$

Nennen wir den Mittelwert aus allen diesen momentanen positiven und negativen Abweichungen $\bar{\delta} = \left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)_{\text{med.}}$, so zeigt v. Smoluchowski, dass unter Voraussetzung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu\pi}},$$

wenn ν eine grosse Zahl ist, und:

$$\bar{\delta} = \frac{2 \,.\, \nu^k \,.\, e^{-\nu}}{k!},$$

wenn ν eine kleine Zahl ist.

k bedeutet hier die grösste ganze Zahl, welche gleich oder kleiner als ν ist, d. h. wenn ν eine ganze Zahl ist, $k = \nu$; wenn ν keine ganze Zahl ist, so ist k die nächst kleinere ganze Zahl.

Gilt das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz nicht, so ist, wenn ν eine grosse Zahl ist:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu\pi}} \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}},$$

wo β die wirkliche Kompressibilität, β_0 die bei Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes bestehende Kompressibilität bedeutet.

Wenn ν die kleine Zahl ist, so lässt sich bei Nichtgültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes — wie Herr Prof. v. Smoluchowski mir freundlichst brieflich mitgeteilt hat — die Rechnung nicht genau durchführen, er ist aber der Meinung, dass man doch näherungsweise wieder:

$$\bar{\delta} = \frac{2 \,.\, \nu^k \,.\, e^{-\nu}}{k!} \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$$

setzen kann.

Ann. d. Phys. [4] 25, 205—226 (1908), nach einer Abhandlung in dem Bull. Intern. Crac. S. 1057 (1907).

Für den Fall, dass das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz gültig bleibt, hat v. Smoluchowski ferner eine Formel mitgeteilt, welche die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Molekülzahlen in der Reihe von Momentanwerten zu berechnen gestattet. Er findet nämlich für die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von n Molekülen innerhalb eines bestimmten Volumens:

$$\frac{\nu^n \cdot e^{-\nu}}{n!}.$$

Da nun die kinetische Theorie zwischen Molekülen und grössern sichtbaren Teilchen keinen Unterschied macht, so sind die obigen Formeln ohne weiteres auf kolloide Lösungen verwendbar[1]).

Experimentelles.

Meine Versuche führte ich unter Benutzung des Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskops mit Bogenlichtbeleuchtung[2]) so aus, dass in bestimmten Zeitintervallen (im allgemeinen 5 Sek.) die Anzahl der in einem mittels einer passenden Okularblende „optisch abgegrenzten" Volumen befindlichen Teilchen durch direkte Beobachtung bestimmt wurde. Jede Versuchsreihe umfasste 100 Einzelbestimmungen. Will man sehr genaue Werte erhalten, so müssen noch viel mehr Beobachtungen ausgeführt werden. Für eine erste Orientierung hat sich aber diese Anzahl als genügend gross herausgestellt.

A. Bestimmungen an einer kolloiden Goldlösung.

$1 . 10^{-4}$-norm. $HAuCl_4 + 5 . 10^{-4}$-norm. K_2CO_3 wurde mit $N_2H_4 . 2HCl$ bis zur Konzentration $1 . 10^{-3}$-norm., dann mit K_2CO_3 bis zur $2 . 10^{-3}$-norm. und schliesslich mit $HAuCl_4$, bis die Totalkonzentration des $HAuCl_4$ $4 . 10^{-4}$ beträgt, versetzt.

Das so erhaltene Goldhydrosol enthielt ziemlich gleich grosse Teilchen mit der mittlern Masse $2{\cdot}1 . 10^{-15}$ g. Unter Annahme von Kugelform und eines spez. Gewichtes gleich dem des kompakten Goldes erhält man also für den Diameter der Teilchen 58 $\mu\mu$.

---

[1]) Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Professor von Smoluchowski meinen besten Dank für die wertvollen Ratschläge und Auskünfte auszusprechen, die er auf meine Anfrage mir brieflich mitgeteilt hat, und welche ich bei den obigen Auseinandersetzungen mehrfach benutzte.

[2]) Drei Versuchsreihen sind mit Hilfe des Reichertschen Spiegelkondensors und einer Objektkammer von 0·2 mm Tiefe bei Nernstlicht ausgeführt worden.

1. Anzahl Teilchen pro 384 μ^3 = 0·3.

n	Häufigkeit beob.	ber.	Differenz
0	0·05	0·04	+ 0·01
1	0·10	0·12	− 0·02
2	0·19	0·20	− 0·01
3	0·23	0·22	+ 0·01
4	0·18	0·18	± 0
5	0·14	0·12	+ 0·02
6	0·07	0·07	± 0
7	0·03	0·03	± 0
8	0·01	0·01	± 0

$$\nu = 3{\cdot}30 \qquad \frac{n-\nu}{\nu}\,[1] = 0{\cdot}431 \qquad \frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}422 \qquad \beta/\beta_0 = 0{\cdot}954$$

2. Anzahl Teilchen pro 384 μ^3 = 0·3.

n	Häufigkeit beob.	ber.	Differenz
0	0·14	0·11	+ 0·03
1	0·24	0·24	± 0
2	0·20	0·27	− 0·07
3	0·20	0·20	± 0
4	0·13	0·11	+ 0·02
5	0·07	0·05	+ 0·02
6	0·02	0·02	± 0

$$\nu = 2{\cdot}23 \qquad \frac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}589 \qquad \frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}534 \qquad \beta/\beta_0 = 1{\cdot}103$$

3. Anzahl Teilchen pro 384 μ^3 = 1·4.

n	Häufigkeit beob.	ber.	Differenz
0	0·07	0·02	+ 0·05
1	0·08	0·08	± 0
2	0·11	0·16	− 0·05
3	0·13	0·20	− 0·07
4	0·23	0·20	+ 0·03
5	0·19	0·15	+ 0·04
6	0·12	0·09	+ 0·03
7	0·04	0·05	− 0·01
8	0·02	0·02	± 0
9	0·01	0·01	± 0

$$\nu = 3{\cdot}81 \qquad \frac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}428 \qquad \frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}408 \qquad \beta/\beta_0 = 1{\cdot}110$$

4. Anzahl Teilchen pro 384 μ^3 = 3·6.

n	Häufigkeit beob.
0	0·04
1	0·10
2	0·13
3	0·26
4	0·18
5	0·19
6	0·08
7	0·02

$$\nu = 3{\cdot}43 \qquad \frac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}395 \qquad \frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}436 \qquad \beta/\beta_0 = 0{\cdot}822$$

---

[1]) Hier und im folgenden bezeichne ich mit $\frac{n-\nu}{\nu}$ immer den Mittelwert aus den positiven und negativen Abweichungen δ.

5. Anzahl Teilchen pro $384\mu^3 = 3{\cdot}6$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·06
1	0·07
2	0·15
3	0·19
4	0·22
5	0·19
6	0·07
7	0·03
8	0·02

$\nu = 3{\cdot}66$

$\dfrac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}400$

$\dfrac{2 \cdot \nu^k \cdot e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}421$

$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}902$

6. Anzahl Teilchen pro $384\mu^3 = 7{\cdot}2$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·07
1	0·13
2	0·14
3	0·24
4	0·21
5	0·15
6	0·05
7	0·01

$\nu = 3{\cdot}09$

$\dfrac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}430$

$\dfrac{2 \cdot \nu^k \cdot e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}448$

$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}921$

7. Anzahl Teilchen pro $384\mu^3 = 7{\cdot}2$,

n	Häufigkeit beob.
0	0·08
1	0·13
2	0·23
3	0·22
4	0·19
5	0·13
6	0·02

$\nu = 2{\cdot}78$

$\dfrac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}456$

$\dfrac{2 \cdot \nu^k \cdot e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}480$

$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}903$

8. Anzahl Teilchen pro $384\mu^3 = 10{\cdot}8$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·14
1	0·23
2	0·34
3	0·21
4	0·07
5	0·01

$\nu = 1{\cdot}87$

$\dfrac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}494$

$\dfrac{2 \cdot \nu^k \cdot e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}577$

$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}734$

9. Anzahl Teilchen pro $384\mu^3 = 10{\cdot}8$

n	Häufigkeit beob.
0	0·12
1	0·22
2	0·29
3	0·28
4	0·07
5	0·02

$\nu = 2{\cdot}02$

$\dfrac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}470$

$\dfrac{2 \cdot \nu^k \cdot e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}541$

$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}755$

10. Anzahl Teilchen pro $384\mu^3 = 14{\cdot}4$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·09
1	0·16
2	0·24
3	0·28
4	0·16
5	0·06
6	0·01

$$\nu = 2{\cdot}48$$
$$\frac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}464$$
$$\frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}515$$
$$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}812$$

11. Anzahl Teilchen pro $384\mu^3 = 14{\cdot}4$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·05
1	0·12
2	0·29
3	0·33
4	0·18
5	0·04
6	0·01

$$\nu = 2{\cdot}67$$
$$\frac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}356$$
$$\frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}494$$
$$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}520$$

12. Anzahl Teilchen pro $384\mu^3 = 14{\cdot}4$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·12
1	0·25
2	0·30
3	0·28
4	0·05

$$\nu = 1{\cdot}89$$
$$\frac{\nu-\nu}{\nu} = 0{\cdot}474$$
$$\frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}571$$
$$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}690$$

B. Bestimmungen an einer Quecksilbersuspension.

Durch elektrische Zerstäubung im Wasser wurde eine *Hg*-Suspension bereitet, welche eine mittlere Teilchenmasse von $2{\cdot}06\,.\,10^{-14}$ g und einen mittlern Teilchendiameter von 142 $\mu\mu$ besass.

1. Konzentration sehr klein. Die Bestimmungen wurden mit dem Reichertschen Spiegelkondensor und einer Objektkammer von 0·2 mm Tiefe ausgeführt.

n	Häufigkeit beob.	ber.	Diff.
0	0·23	0·23	± 0
1	0·34	0·34	± 0
2	0·21	0·25	— 0·04
3	0·17	0·12	+ 0·05
4	0·03	0·05	— 0·02
5	0·02	0·01	+ 0·01

$$\nu = 1{\cdot}49$$
$$\frac{n-\nu}{\nu} = 0{\cdot}684$$
$$\frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}672$$
$$\beta/\beta_0 = 1{\cdot}034$$

2. Konzentration und Versuchsanordnung wie in B. 1.

n	Häufigkeit beob.	ber.	Diff.	
0	0·03	0·03	± 0	
1	0·11	0·10	+ 0·01	
2	0·14	0·18	− 0·04	$\nu = 3{\cdot}60$
3	0·23	0·21	+ 0·02	$\overline{\frac{n-\nu}{\nu}} = 0{\cdot}420$
4	0·21	0·19	+ 0·02	
5	0·13	0·14	− 0·01	$\frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}425$
6	0·08	0·08	± 0	
7	0·03	0·04	− 0·01	$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}977$
8	0·02	0·02	± 0	
9	0·02	0·01	+ 0·01	

3. Konzentration und Versuchsanordnung wie in B 1. und 2.

n	beob.	ber.	Diff.	
0	0·07	0·08	− 0·01	$\nu = 2{\cdot}57$
1	0·21	0·20	+ 0·01	
2	0·23	0·25	− 0·02	$\overline{\frac{n-\nu}{\nu}} = 0{\cdot}499$
3	0·25	0·22	+ 0·03	
4	0·12	0·14	− 0·02	$\frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}506$
5	0·07	0·07	± 0	$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}975$
6	0·03	0·03	± 0	
7	0·02	0·01	+ 0·01	

4. Anzahl Teilchen pro 384 μ^3 = 0·5. Die Bestimmungen in dieser, wie in allen folgenden Reihen wurden mit Hilfe des Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskopes ausgeführt.

n	Häufigkeit beob.	ber.	Diff.	
0	0·07	0·05	+ 0·02	$\nu = 2{\cdot}99$
1	0·15	0·15	± 0	
2	0·21	0·23	− 0·02	$\overline{\frac{n-\nu}{\nu}} = 0{\cdot}479$
3	0·21	0·22	− 0·01	
4	0·16	0·16	± 0	$\frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}450$
5	0·11	0·15	− 0·04	$\beta/\beta_0 = 1{\cdot}134$
6	0·04	0·08	− 0·04	
7	0·04	0·03	+ 0·01	
8	0·01	0·01	± 0	

5. Anzahl Teilchen pro 384 μ^3 = 0·6.

n	beob.	ber.	Diff.	
0	0·02	0·02	± 0	$\nu = 3{\cdot}99$
1	0·07	0·07	± 0	$\overline{\frac{n-\nu}{\nu}} = 0{\cdot}369$
2	0·12	0·15	− 0·03	
3	0·21	0·20	+ 0·01	$\frac{2\,.\,\nu^k\,.\,e^{-\nu}}{k!} = 0{\cdot}392$
4	0·19	0·20	− 0·01	
5	0·22	0·16	+ 0·06	$\beta/\beta_0 = 0{\cdot}887$
6	0·06	0·10	− 0·04	
7	0·07	0·06	+ 0·01	
8	0·02	0·03	− 0·01	
9	0·02	0·01	+ 0·01	

6. Anzahl Teilchen pro $384 \mu^3 = 2·9$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·07
1	0·13
2	0·23
3	0·24
4	0·16
5	0·13
6	0·03
7	0·01

$\nu = 2·85$

$\frac{\overline{n-\nu}}{\nu} = 0·446$

$\frac{2 . \nu^k . e^{-\nu}}{k!} = 0·470$

$\beta/\beta_0 = 0·897$

7. Anzahl Teilchen pro $384 \mu^3 = 4·6$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·11
1	0·20
2	0·26
3	0·26
4	0·11
5	0·05
6	0·01

$\nu = 2·25$

$\frac{\overline{n-\nu}}{\nu} = 0·501$

$\frac{2 . \nu^k . e^{-\nu}}{k!} = 0·534$

$\beta/\beta_0 = 0·879$

8. Anzahl Teilchen pro $384 \mu^3 = 7·1$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·16
1	0·29
2	0·33
3	0·18
4	0·04

$\nu = 1·65$

$\frac{\overline{n-\nu}}{\nu} = 0·548$

$\frac{2 . \nu^k . e^{-\nu}}{k!} = 0·634 \quad \beta/\beta_0 = 0·750$

9. Anzahl Teilchen pro $384 \mu^3 = 8·9$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·08
1	0·20
2	0·40
3	0·23
4	0·07
5	0·02

$\nu = 2·07$

$\frac{\overline{n-\nu}}{\nu} = 0·394$

$\frac{2 . \nu^k . e^{-\nu}}{k!} = 0·541$

$\beta/\beta_0 = 0·530$

10. Anzahl Teilchen pro $384 \mu^3 = 9·3$.

n	Häufigkeit beob.
0	0·03
1	0·21
2	0·39
3	0·29
4	0·08

$\nu = 2·18$

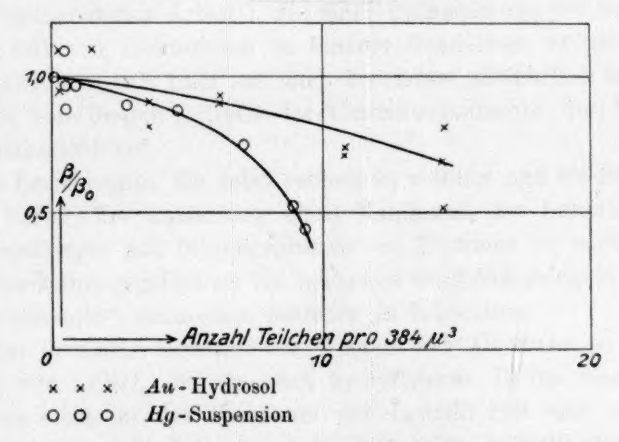
$\frac{\overline{n-\nu}}{\nu} = 0·352$

$\frac{2 . \nu^k . e^{-\nu}}{k!} = 0·537 \quad \beta/\beta_0 = 0·437$

Besprechung der Resultate.

Aus obigem Beobachtungsmaterial geht erstens hervor, dass bei grossen Verdünnungen die Häufigkeitsverteilung der Teilchen der nach der Theorie zu erwartenden sehr genau entspricht. Zweitens sehen wir, dass bei grossen Verdünnungen das Verhältnis der wirklichen Kompressibilität zu der bei der exakten Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes bestehenden Kompressibilität innerhalb der Fehlergrenzen gleich Eins ist, d. h. dass bei grossen Verdünnungen das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz exakt gültig ist.

Der bessern Übersichtlichkeit wegen habe ich in beistehendem Diagramm das Kompressibilitätsverhältnis β / β_0 als Funktion der Konzentration eingetragen.



× × × *Au*-Hydrosol
○ ○ ○ *Hg*-Suspension

Daraus ist zu ersehen, dass die wirkliche Kompressibilität β mit wachsender Konzentration sich verkleinert, d. h. dass in konzentrierten Solen der osmotische Druck grösser ist, als es nach dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze zu erwarten wäre. Ferner sehen wir, dass bei der *Hg*-Suspension mit ihren grossen Teilchen diese Abnahme der Kompressibilität viel rascher erfolgt, als bei dem Goldsol.

Die durch die vorstehenden Untersuchungen erhaltenen Resultate erscheinen mir als eine Illustration zur Angemessenheit der molekulartheoretischen Anschauungen recht interessant. Nicht nur, dass ein scharfes Kriterium für die Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen gefunden ist, und dass dieses Gesetz bei grossen Verdünnungen sich als genau gültig erwiesen hat, sondern auch die Abhängigkeit der Abweichungen von den Gasgesetzen von der Konzentration und von der Teilchengrösse erfolgte in analoger Weise

wie bei molekulardispersen Systemen. Es dürfte wohl nicht als ein allzu kühner Analogieschluss angesehen werden, wenn man in diese Bestätigung der gastheoretischen Formeln bei dispersen Systemen mit experimentell nachweisbarer und bestimmbarer Dispersität einen Beweis für eine entsprechende Struktur der Gase und der kristalloiden Lösungen erblickt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala, Chemisches Institut.
April 1910.

Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen und der Zustand des gelösten Stoffes.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

S. W. Sêrkov.

(Eingegangen am 18. 4. 10.)

In meiner ersten Arbeit[1]), die einer Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten in binären Gemischen einiger Lösungsmittel gewidmet war, hielt ich mich besonders ausführlich bei der Erläuterung von Fragen betreffs der Entstehungsursache des Maximums der Leitfähigkeit auf.

Die Beziehungen, die dabei beobachtet wurden, und die Prof. Jones erlaubt haben, die Entstehung eines Maximums der Leitfähigkeit mit dem Zersetzungs- und Bildungsprozess von Hydraten zu verbinden und dieses Erscheinungsgebiet als ein besonders deutliches Zeugnis zugunsten der Solvattheorie[2]) anzusehen, bestehen in folgendem.

Wird in einem Gemisch von Aceton und Alkoholen so eine Verbindung wie $LiNO_3$, die ein stark hydratisiertes *Li*-Ion besitzt, untersucht, so erscheint das Maximum der Leitfähigkeit sehr ausgeprägt; im Gegenteil enthält *KJ* keine oder fast keine hydratisierten *K*- und *J*-Ionen, und es fehlen dementsprechend jegliche Spuren eines Maximums; die Leitfähigkeitskurven sind den entsprechenden Fluiditätskurven sehr ähnlich. Dabei wird vorausgesetzt, dass eine Hydratbildung die Geschwindigkeit des Ions verringert, eine schnelle Zersetzung, die Geschwindigkeit plötzlich vergrössernd, einen unerwarteten anormalen Leitfähigkeitssprung hervorrufen kann.

In diesem Zustande befand sich die Frage, als ich beschloss, diese interessanten Erscheinungen näher zu untersuchen. Ihre elegante Erklärung erlaubte, eine Reihe von Schlüssen zu ziehen, die von grosser Bedeutung für die Rechtfertigung der Grundlagen der Hydrattheorie sein müssten.

---

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**, 399; **41**, 1; **42**, 1. (Ref. Science Abstr. 1909. May, Nr. 930, S. 319.)

[2]) Amer. Chem. Journ. **41**, **42**, **57**.

Sind überhaupt nur die Kationen hydratisiert und dabei in der Reihe *Cs*, *Rb*, *K*, *Na*, *Li* die *Li*-Ionen am stärksten, so ist es klar, dass die Maximumserscheinung gleich scharf auftritt, unabhängig davon, ob wir *LiCl*, $LiNO_3$, *LiBr* oder *LiJ* nehmen. Das *Na*-Ion ist schon weniger hydratisch, und darum sollen die Natriumverbindungen ein weniger scharf ausgeprägtes Maximum geben.

Endlich enthalten die Kaliumverbindungen keine hydratisierten Ionen und zeigen kein Maximum. Die in meiner ersten Arbeit erhaltenen Leitfäkigkeitskurven stimmen durchaus nicht mit der von Prof. Jones gegebenen Erklärung des Maximums überein. Die untersuchten Verbindungen lassen sich nach zunehmender Maximumintensität in folgende Reihe anordnen: *NaJ*, *LiJ* (kein Maximum), NH_4CNS, *LiBr* (mittlere Intensität des Maximums), $LiNO_3$, $NaC_7H_5O_3$, *LiCl* (stark ausgeprägtes Maximum).

Man sieht sofort, dass Verbindungen, die sich nach ihrer hydratisierenden Tätigkeit scharf unterscheiden, *KJ*, *NaJ*, *LiJ*, aber ein gemeinschaftliches Ion *J'* besitzen, gar kein Maximum zeigen, eine Bromverbindung (*LiBr*) ein schärferes und eine Chlorverbindung das intensivste Maximum (*LiCl*). Es leuchtet ein, dass die Erscheinung mit den Eigenschaften des einen oder andern Anions in Beziehung zu bringen ist. Man bemerkt sofort folgenden Parallelismus zwischen der Intensität des Maximums und der Grösse μ_∞, welche nach der gewöhnlichen Extrapolationsmethode berechnet wurde. *LiCl* gab ein scharf ausgeprägtes Maximum, seine Leitfähigkeit in Aceton ist sehr gering (bei $v = 20$, $\mu_v = 3{\cdot}3$), und die Grösse $\mu_\infty = 63$; *LiJ* kein Maximum, die Leitfähigkeit ist sehr gross ($\mu_{20} = 61{\cdot}2$) und $\mu_\infty = 181$; endlich: *LiBr* nimmt bezüglich der Intensität des Maximums und der Leitfähigkeit eine Mittelstellung zwischen ihnen ein ($v = 20$, $\mu_v = 19{\cdot}4$, $\mu_\infty = 144$). Da ich damals keine prinzipiellen Einwände gegen die Richtigkeit der Anwendung der Extrapolationsmethode zur Berechnung von μ_∞ einerseits, und anderseits gegen die Anwendung des Gesetzes von Kohlrausch auf diese extrapolierten Grössen haben konnte, musste ich annehmen, dass die grosse Mannigfaltigkeit der Grössen μ_∞ in Aceton durch enorme Geschwindigkeitsdifferenzen der Anionen *Cl'*, *Br'* und *J'* erklärt werden muss.

Mit andern Worten: das Ion *Cl'* zeichnet sich durch aussergewöhnliche Langsamkeit seiner Bewegung im Aceton aus, *J'* hat die grösste Geschwindigkeit, *Br* nimmt eine Mittelstellung zwischen ihnen ein. Daraus folgt, als natürliche und notwendige Folgerung aus dem Grundgedanken der Solvattheorie, dass das Ion *Cl'* von einer enormen

Acetonatmosphäre umgeben ist, und dass die Dimensionen dieser Atmosphären von Cl' über Br' zu J' sich verringern. Wenn anderseits dieselben Ionen in Wasser- und Alkohollösungen nicht hydratisiert sind, so ist es klar, dass eine Vergrösserung des Wasser-, resp. Alkoholgehaltes der Lösung eine Zersetzung dieser Associationsprodukte und ein abnorm schnelles Anwachsen der Leitfähigkeit bewirken wird. Der Charakter der Leitfähigkeitskurven hat es auch mit grosser Deutlichkeit bestätigt.

Sind die Atmosphären in 75% Gemisch von Aceton mit Alkohol vernichtet, so ist die Ursache, die die aussergewöhnliche Mannigfaltigkeit der Ionenbeweglichkeiten in Aceton bedingte, verschwunden. Das heisst, die Grössen μ_∞ müssen für alle Salze 75% Gemischen von Aceton mit Alkoholen annähernd gleich sein.

Die Resultate rechtfertigen sehr gut auch diese Voraussetzungen.

Tabelle 1.

	Aceton	75% Aceton 25% CH_3OH	75% Aceton 25% C_2H_5OH
LiJ	181	159	129
LiBr	144	141	116
LiCl	63	158	118

So war der Tatbestand, als ich meine erste Arbeit zu Ende führte. Darauf erschien es mir wünschenswert und notwendig, die gegebene Erklärung, welche auf der Möglichkeit einer Anwendung des Gesetzes von Kohlrausch und der Ideen der Solvattheorie auf die Lösungen von Elektrolyten in Aceton begründet ist, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die folgende Untersuchung wurde auf zwei Wegen durchgeführt. Einerseits sollten die Geschwindigkeiten der Ionen in Aceton und Gemischen bestimmt werden, anderseits sollte bestätigt werden, dass bei Anwesenheit der Ionen J', Br', Cl' bei beliebigen Kationen die Intensität des Maximums sich in derselben Weise wie auch für *Li*-Salze ändert. Mir war es auch von vornherein klar, dass das Nichtübereinstimmen der neuen Daten mit der frühern Erklärung zu einer Erschütterung der Grundlagen, auf denen diese Erklärung basierte, führen muss. Das alles machte eine weitere Untersuchung sehr wünschenswert. Die erhaltenen und schon geordneten Resultate dieser Untersuchung lenkten mich so sehr von der früher gebrachten Erklärung ab und liessen eine Reihe so unerwarteter Schlüsse über Fragen, die in enger Beziehung mit der Frage über den Zustand des gelösten Stoffes sich befinden, ziehen, dass ich mich beeile, diese vorläufige Mitteilung zu veröffentlichen. Die Untersuchung der relativen Ionengeschwindigkeiten wurde

nach der Methode der Überführungszahlen durchgeführt. Die Untersuchung ergab sofort eine überraschende Tatsache: Das Ion *Cl'* von *LiCl* in Aceton bei $v = 20$ gibt eine 1 bedeutend übersteigende Überführungszahl.

Daraus folgt unmittelbar: *LiCl* besitzt in Aceton komplexe Ionen. Die weitere Untersuchung und Bestimmung der Überführungszahlen ergab, dass der Komplexitätsgrad von Acetonlösungen der Lithiumsalze beim Übergang von *LiCl* zu *LiBr* und *LiJ* schnell abnimmt. Ausserdem zerstört eine Vergrösserung des Alkohol- oder Wassergehaltes der Lösung sofort auch die stärksten komplexen Ione.

Hier entsteht sofort die Frage: wirken diese komplexen Verbindungen auf das molekulare Leitvermögen, und wenn diese Einwirkung anzunehmen ist, in welcher Weise? Es wird bis jetzt angenommen, dass die Leitfähigkeit durch die Zahl der Träger der Elektrizität und ihre Beweglichkeit bestimmt ist.

Die Zahl der Ionen hängt ab von der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels, ihre Geschwindigkeit in erster Linie von seiner Fluidität.

Auf Grund der auf diesem Gebiete gesammelten Erfahrungen haben wir auch das Recht, von einer Proportionalität der elektrischen Leitfähigkeit eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln dem Produkt dieser Grössen zu sprechen. Indessen, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass bei konstantem Dissociationsgrad, d. h. bei konstantem Verhältniss der Zahl der dissociierten Molekeln zu der allgemeinen Molekelzahl, sich infolge von Komplexenbildung diese letzte Molekelzahl ändert, so muss man, wie es mir dünkt, auch annehmen, dass die Ionenzahl sich sofort ändern werde, d. h. es wird sich diejenige Grösse ändern, der die spezifische Leitfähigkeit proportional ist. Haben wir die Verbindung AB, die in der Lösung in A_2B_2 übergegangen ist, so ist die Molekelzahl in 1 ccm die Hälfte der frühern, und um ebenso viel hat sich auch, bei konstantem Dissociationsgrad, die Ionenzahl verringert, also auch die spezifische Leitfähigkeit.

Betrachten wir statt der spezifischen die molekulare Leitfähigkeit, d. h. das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit und der Zahl der Liter, die 1 Grammolekel des gelösten Stoffes enthalten, so wird hier die Bildung von komplexen Verbindungen noch einen neuen Einfluss ausüben.

Lösen wir 1 Grammolekel Lithiumchlorid (d. h. 42·5 g *LiCl*) in 10 Litern, so können wir überzeugt sein, dass diese 10 Liter wirklich 1 Grammolekel des gelösten Stoffes enthalten. Ist aber *LiCl* in eine

neue Verbindung Li_2Cl_2 übergegangen, so werden dieselben 10 Liter bei derselben Gewichtsmenge des gelösten Stoffes nur 0·5 Grammolekel enthalten, 1 Grammolekel in 20 Litern.

Indem wir also in der Formel für die molekulare Leitfähigkeit v gleich 10 setzen, machen wir einen Fehler, da der Wert von v verdoppelt werden muss, und um ebenso viel wird auch die molekulare Leitfähigkeit verändert.

Also komme ich zu dem Schlusse, dass Komplexbildungen einen starken Einfluss auf die molekulare Leitfähigkeit ausüben: die Bildung einer neuen Verbindung A_2B_2 statt der Verbindung AB vermindert die molekulare Leitfähigkeit um viermal, einer Verbindung A_3B_3 um neunmal usw.

Indem wir den Begriff „Komplexitätsgrad" einführen, d. h. das Verhältnis der normalen Molekelzahl zu den in Wirklichkeit bestehenden, sehen wir, dass μ_v umgekehrt proportional dem Quadrat des Komplexitätsgrades ist.

Ich will hier das Bild, welches ich mir von Lösungen mit komplexen Molekeln geschaffen habe, in einigen Worten erläutern.

Erstens scheint mir das Bestehen nur einer Type komplexer Molekel, z. B. nur Li_2Cl_2 oder nur Li_3Cl_3, höchst unwahrscheinlich. Die Molekelzusammensetzung des gelösten Stoffes stelle ich mir gemäss folgender Gleichung vor:

$$a(A_nB_n) + b(A_{n-1}B_{n-1}) + c(A_{n-2}B_{n-2}) + \cdots + f(AB) \rightleftarrows (a-k)(A_nB_n) \\ + (b-l)(A_{n-1}B_{n-1}) + \cdots + (f+p)(AB),$$

wo k und $p > 0$ und a, l, m . . . . . beliebige Bedeutungen annehmen können.

Temperatursteigerung und Konzentrationsverminderung verschieben die Gleichung nach rechts. In beiden Fällen kommen wir von höherm Komplexitätsgrad zu niedrigerm. Jeder Verbindung bei bestimmter Temperatur und Konzentration entspricht eine wahrscheinlichste Molekelzusammensetzung.

Die Zahl dieser Molekeln ist die grösste im Vergleich zu der Zahl der mehr oder minder kompliziert zusammengesetzten.

Dies erlaubt die Grösse der Koeffizienten a, b, c.... p so zu bestimmen: Je mehr die Grösse n (Komplexitätsgrad) von der wahrscheinlichsten Bedeutung abweicht, desto kleiner sind die entsprechenden Grössen a, b .... p. Ausserdem scheint es mir vorteilhaft, den Zustand des gelösten Stoffes als eine Art dynamischen Gleichgewichtes aufzufassen. Das heisst, in der Zeiteinheit zerfallen ebenso viel kom-

plexe Molekeln, als sich einfache zu Komplexen associieren, so dass die mittlere Molekulargrösse bei konstanter Temperatur und Konzentration nicht variiert, obwohl die Zusammensetzung jeder Molekel sich stetig ändern kann. Also ändert sich in diesem Falle auch der Komplexitätsgrad nicht. Wird aber die Temperatur gesteigert, oder die Konzentration vermindert, so findet ein Zerfallen der komplizierten Molekeln in weniger kompliziert zusammengesetzte statt. Indessen kann der Zersetzungsprozess der komplexen Molekeln verschieden vorgehen. Die Molekel $A_n B_n$ kann zerfallen nach der Gleichung:

$$A_n B_n \rightleftarrows n AB,$$

oder auch nach irgend welcher andern Grundformel. Zum Beispiel:

$$A_n B_n \rightleftarrows A_{n-1} B_{n-1} + AB.$$

Da im ersten Falle die Komplexität der Verbindung schnell abnimmt, so steigt in diesem Falle bei Temperatursteigerung oder Verdünnung die molekulare Leitfähigkeit, die ja umgekehrt proportional dem Quadrat des Komplexitätsgrades ist, rapid an. Ein schönes Beispiel einer solchen Type geben Lithiumsalze in Aceton.

Geht aber die Zersetzung nach einer Formel, ähnlich der zweiten Gleichung, so wächst die Leitfähigkeit nur langsam, da ja die Molekelzahl nur langsam sich vergrössert. Als Beispiel kann man hier, wie es scheint, CdJ_2 und Zn-Salze in Äthylalkohol und Aceton anführen.

In welcher Beziehung aber stehen die komplexen Molekeln und die komplexen Ionen?

Haben wir in einer Lösung komplexe Molekeln, so können diese dissociierend, komplexe Ionen geben. Der Charakter der Überführungszahlen kann Aufschluss geben über den Komplexitätsgrad der Verbindungen, aber denselben immer und vollständig zu bestimmen, vermag er nicht und, wie mir scheint, aus folgenden zwei Gründen:

Erstens, obschon die Anwesenheit einer enormen Zahl komplexer Molekeln stark auf die molekulare Leitfähigkeit einwirken muss, bedingt sie doch nicht die gleichzeitige Anwesenheit komplexer Ionen (denn die Molekeln können in einfache Ionen zerfallen).

Jedenfalls aber, haben wir komplexe Ionen, so existieren auch komplexe Molekeln. Zweitens kann die Zusammensetzung der komplexen Ionen so sein, dass man eine normale oder annähernd normale Überführungszahl erhält, ungeachtet der möglichen Anwesenheit einer grossen Zahl „anormaler" Ionen. Zum Beispiel die einfachsten Ionen des Zinkchlorides sind:

$$Zn^{\cdot\cdot}, Cl', Cl'; ZnCl_4'', Zn^{\cdot\cdot}; ZnCl^{\cdot}, Cl'.$$

Von diesen Ionen wird die Anwesenheit von $ZnCl_4''$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ die Überführungszahl des Cl' anormal vergrössern, umgekehrt werden $ZnCl^{\cdot}$ und Cl' dieselbe anormal vermindern, ein Gemisch der beiden kann eine vollkommen normale Zahl geben, als wenn es keine komplexen Ionen, sondern nur normale $Zn^{\cdot\cdot}$, Cl', Cl' gäbe.

Es ist wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung noch viel mehr kompliziert ist, denn eine Molekel Zn_nCl_{2n} kann nach Gleichungen zerfallen, die die Kationen geben:

$$Zn_nCl^{\cdot}_{2n-1},\quad Zn_nCl^{\cdot\cdot}_{2n-2},\quad Zn_nCl^{\cdot\cdot\cdot}_{2n-3}\ldots\ldots\quad ZnCl^{\cdot},\quad Zn^{\cdot\cdot},$$

die Anionen:

$$Cl',\ ZnCl_3',\ ZnCl_4''\ \text{usw.}$$

Jetzt will ich mich der Betrachtung der Leitfähigkeitsänderung beim Übergang von einem Lösungsmittel zu einem andern zuwenden.

Hier tritt die Wirkung der komplexen Ionen besonders klar zutage. Betrachten wir zwei Lösungen desselben Stoffes bei derselben Konzentration in den Lösungsmitteln A und B und bezeichnen die Grössen: spezifische Leitfähigkeit, Fluidität des Lösungsmittels und die Ionenzahl in 1 ccm für die erste Lösung mit λ_1, φ_1, N_1; für die Lösung in dem Lösungsmittel B entsprechend mit: λ_2, φ_2, N_2, so haben wir in Anbetracht des oben Gesagten:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\varphi_1 N_1}{\varphi_2 N_2}.$$

Oder da die Ionenzahl proportional dem Dissociationsgrad α und umgekehrt proportional dem Komplexitätsgrad χ:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\alpha_1 \varphi_1 \chi_2}{\alpha_2 \varphi_2 \chi_1}.$$

Bildet das Elektrolyt in keinem der Lösungsmittel A und B komplexe Verbindungen, so ist $\chi_1 = \chi_2 = 1$ und:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\alpha_1 \varphi_1}{\alpha_2 \varphi_2}.$$

Das ist das normale Verhältnis der spezifischen (und auch molekularen) Leitfähigkeiten beim Übergang, z. B. von der Lösung bestimmter Konzentration des Stoffes P in dem reinen Lösungsmittel A zu der Lösung derselben Konzentration in B, einem Gemische. Unterscheiden sich die Dissociationsfähigkeiten der Lösungsmittel nur wenig, so kann man statt des genauen Verhältnisses annähernd:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2}$$

setzen. Die Bildung aber von Komplexen wird sofort auf den gesamten Charakter der Leitungsvermögenskurven scharf einwirken.

In diesem Falle, d. h., wenn wir die Abhängigkeit des Verhältnisses der molekularen Leitfähigkeiten von dem Komplexitätsgrad des gelösten Stoffes in Betracht zieht, erhalten wir:

$$\frac{\mu_v'}{\mu_v''} = \frac{\alpha_1 \varphi_1 \chi_2^2}{\alpha_2 \varphi_2 \chi_1^2}, \qquad (1)$$

wo:

$$\left.\begin{aligned} \mu_v' &= \lambda_1 v \\ \mu_v'' &= \lambda_2 v \end{aligned}\right\}.$$

Dieses Verhältnis wird desto grösser, die Fluiditäts- und Leitfähigkeitskurven zeigen eine desto grössere Diskrepanz, je mehr sich die zwei Lösungen nach ihrem Komplexitätsgrad unterscheiden. Ausserdem wird bei gegebener Komplexität der Verbindung in dem reinen Lösungsmittel B das Verhältnis der molekularen Leitfähigkeiten desto grösser, je schneller die Komplexe bei Hinzutun des zweiten Lösungsmittels A sich zersetzen.

Besonders auffällig ist die Tatsache, dass, wenn der Übergang der Molekel von einem für das Lösungsmittel B charakteristischen Zustande zu einem neuen für A charakteristischen nach dem Gesetz des arithmetischen Mittels vorgeht, dieser Umstand trotzdem ein scharfes Abweichen des Verhältnisses der Leitfähigkeiten von der normalen Grösse hervorrufen wird.

Haben wir aber in einem beliebigen Lösungsmittel einen grossen Komplexitätsgrad, und wird das Hinzutun des zweiten Lösungsmittels, wenn auch von geringerer dissociierender Kraft und Fluidität, schnellen und vollkommenen Zerfall der Komplexe bewirken, so kann nicht nur die durch die Abnahme der Dissociationsfähigkeit bedingte Verminderung der Ionenzahl und durch Verminderung der Fluidität bewirkte Ionengeschwindigkeitsabnahme gedeckt werden, sondern durch den grössern Leitfähigkeitssprung ein starkes Ansteigen der Leitfähigkeitsgrösse und als Spezialfall ein Leitfähigkeitsmaximum hervorgerufen werden.

Alle diese Beziehungen werden sehr gut durch das erhaltene experimentelle Material bestätigt. Davon einige Beispiele.

Vom oben angeführten Standpunkte wird der abnorme Charakter der Leitfähigkeitskurven der Halogensalze von *Zn* und *Cd* in Gemischen von Wasser und Methylalkohol oder Wasser und Äthylalkohol sehr leicht erklärt. In diesem Falle müssen als normale Leitfähigkeitskurven, wie ich in meiner ersten Arbeit gezeigt habe, die entsprechenden

Fluiditätskurven, die ein Minimum aufweisen, gelten. Wenn Wasser und Methylalkohol als Lösungsmittel dienen, ist das Leitfähigkeitsminimum auf der normalen Kurve sehr charakteristisch.

Untersuchen wir aber die oben genannten Elektrolyten auf ihre Leitfähigkeit, so bemerken wir sofort eine ganz andere Form der Kurve. Es fehlen bei jeder Konzentration jegliche Spuren eines Minimums. Das Hinzutun von Wasser zu Methylalkohol vermindert nicht nur die Leitfähigkeit nicht, sondern verstärkt sie in hohem Grade.

Es ist notwendig, die Ursache des Widerspruches der beiden Kurven aufzuklären. Es erweist sich, dass alle diese Elektrolyten wie in Wasser, so auch in Methylalkohol komplexe Verbindungen bilden, aber in letzterm übertrifft der Komplexitätsgrad bedeutend denjenigen in Wasser bei gleichen Bedingungen. Es ist klar, dass, wenn in der Grundformel (1) χ_2 beständig grösser als χ_1 beim Übergang von Lösungen in Methylalkohol (μ_v'') zu solchen in beliebigen Gemischen von Wasser und Alkohol (μ_v') gesetzt werden muss, dieser Umstand das Verhältnis der Leitfähigkeiten abnorm vergrössert und bei gewissen Bedingungen ein scharfes Ansteigen der Kurve, statt eines Minimums hervorruft.

Als besonders auffällig erscheinen weiter alle Fälle der *Li*-Salze in Acetongemischen. Wollen wir zuerst die Gemische von Wasser und Aceton betrachten. Wenn hier der Charakter der Kurven nur durch Viskositätsänderung des Lösungsmittels bestimmt würde, so würden alle Kurven für 50% Gemische ein Minimum aufzeigen. In Wirklichkeit sind die in der ersten Arbeit erhaltenen Leitfähigkeitskurven für verschiedene Elektrolyten verschieden. Die Eigentümlichkeiten, die hier beobachtet wurden, erlaubten, alle Elektrolyte nach dem Nichtzusammenfallen der beiden Kurven in drei Klassen zu teilen. Als Vertreter dieser drei Klassen erscheinen die Halogensalze des Lithiums. Die Eigentümlichkeiten der Kurven bestehen im folgenden: bei Übergang von Aceton- zu Wasseracetonlösungen wird häufig statt einer Verminderung der Leitfähigkeit ein Anwachsen und sogar das Streben, ein Maximum zu geben, beobachtet.

Es ist klar, dass bei einigen Elektrolyten in dem acetonreichern Gebiete eine die Leitfähigkeit abnorm vergrössernde Ursache wirken muss.

Von oben entwickeltem Standpunkte müssen wir in diesen Fällen die Existenz grosser Verschiedenheiten des Komplexitätsgrades in 75% Gemisch und reinem Aceton erwarten. Wenden wir uns dem Zahlenmaterial der Untersuchung der sogenannten relativen Ionengeschwindigkeiten und des Leitungsvermögens zu, so haben wir für die wichtigsten

Gemische folgende Zahlen. Die Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Leitfähigkeitsänderungen beim Übergang der Lithiumsalze zu Gemischen von 75% Aceton und 25% Wasser bei $^1/_{20}$-norm. Lösung mit den entsprechenden Änderungen der Überführungszahlen der Anionen: Cl', Br', J'.

μ_v = molekulare Leitfähigkeit bei 25°,
n_v = die Überführungszahlen des Anions,
v ist in beiden Fällen 20 Liter gleich.

Tabelle 2.

	Aceton		Gemisch {25% H_2O, 75% Aceton	
	μ_v	n	μ_v	n
LiCl	3·3	1·45	39·8	0·58
LiBr	19·4	0·98	48·3	0·57
LiJ	61·2	0·79	54·8	0·59

Die Tabelle zeigt, dass *LiCl* im hohen Grade komplexe Ionen und gewiss auch hochgradig komplexe Molekeln besitzt. Die Untersuchung analoger Lösungen von *LiBr* und *LiJ* führt auch zu klaren Schlüssen. Die Überführungszahl für *LiBr* ist kleiner als für *LiCl*, für *LiJ* kleiner als für *LiBr*. Daraus ist zu schliessen, dass der Komplexitätsgrad der Verbindung in Aceton sich von *LiCl* über *LiBr* zu *LiJ* verringert. Aber was geschieht denn mit diesen komplexen Verbindungen beim Übergang zu 75% Gemischen? Die Untersuchung der Überführungszahlen gibt uns Antwort darauf. Alle drei Verbindungen geben in 75% Gemischen sehr niedrige und einander nahe Überführungszahlen der Anionen Cl', Br' und J'. Dies weist hier auf eine beträchtliche Verringerung der Komplexität dieser Verbindungen in 75% Gemischen, und es ist klar eine desto grössere, je grösser die Komplexität der Verbindung in reinem Aceton ist. Daraus folgt, dass die abnormen Abweichungen von den Fluiditätskurven desto ausgeprägter sein werden, je grösser die Komplexität der Verbindung in Aceton ist. —

Es genügt, einen Blick auf die Leitfähigkeitskurven zu werfen, um sofort zu ersehen, dass *LiCl*, das in Aceton äusserst komplizierte Molekeln besitzt, auch am deutlichsten das Bestreben zeigt, in 75%-Gemischen ein Maximum zu geben. *LiBr* nimmt, wie nach dem Abweichungsgrade, so auch nach dem Komplexitätsgrade eine Mittelstellung ein, *LiJ* das die geringste Komplexität besitzt, weist entsprechend fast keine Eigentümlichkeiten in 75%-Gemischen auf. Noch präziser werden die in Gemischen von Aceton mit jedem der Alkohole (Methyl- oder Äthyl-

alkohol) beobachteten Erscheinungen erklärt. Die Fluiditätskurven sind in beiden Fällen beinahe gerade Linien. Also ist dies die normale Form (wohl mit einigem Vorbehalt) der Leitfähigkeitskurven. Indessen weisen diese für die sieben in meiner ersten Arbeit untersuchten Elektrolyte ein mehr oder minder ausgeprägtes Maximum auf, welches bei grosser Verdünnung beständig in 75 %-Gemischen erhalten wird, bei Konzentrationsvergrösserung nach und nach über 50- zu 25 %-Gemischen übergeht. Indessen ändert sich die Intensität dieses Maximums und also auch der Diskrepanzgrad beider Kurven sehr mit der Änderung des Elektrolyten. Nach der Ähnlichkeit der Kurven, d. h. nach dem Grade der Diskrepanz beider Kurven, der Leitfähigkeits- und Fluiditätskurve, lassen sich die Elektrolyte in eine Reihe, die der höher mitgeteilten identisch ist, ordnen. Es ist evident, dass in allen Fällen eine und dieselbe die Diskrepanz der Kurven bedingende Ursache wirkt. Als Vertreter der drei Gruppen, in die die Elektrolyte zusammengestellt waren, treten auf: *LiCl* — das ausgeprägte Maximum; *LiJ* — beinahe kein Maximum und *LiBr* das wie immer eine Mittelstellung einnimmt.

Für beide Fälle sind in Tabellen, analog der frühern, die Leitfähigkeitsgrössen und Überführungszahlen für die wichtigsten Gemische beider Lösungsmittelpaare zusammengestellt. Die Bezeichnungen sind die frühern.

Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung dieser Grössen für Gemische von Aceton mit jedem der Alkohole.

Tabelle 3.

	Aceton		Gemisch: 75 % Aceton			
			25 % CH_3OH		25 % C_2H_5OH	
	μ_v	n	μ_v	n	μ_v	n
LiCl	3·3	1·45	47·8	0·54	24·0	0·62
LiBr	19·4	0·98	55·5	0·56	30·9	0·61
LiJ	61·2	0·79	74·0	0·57	51·9	0·63

Die Untersuchungen der Überführungszahlen in Gemischen von Aceton und Methylalkohol, resp. Aceton und Äthylalkohol, führen zu folgendem Resultate. Der Komplexitätsgrad fällt auffallend schnell beim Übergang von Acetonlösungen zu Gemischen. Die Grundformel (1) erklärt vollständig die Form der Kurven. Da, wo der höchste Komplexitätsgrad in Aceton besteht, wird ceteris paribus, das ausgeprägteste Maximum erhalten (z. B. *LiCl*). Für *LiJ*, das in 75 %-Gemischen einen zu *LiCl* nahen Komplexitätsgrad besitzt, aber in reinem Aceton nur schwache Komplexität aufweist, wird entweder gar kein Maximum (Ge-

mische von Aceton und Äthylalkohol) oder ein nur schwach ausgeprägtes (Aceton und Methylalkohol) erhalten. Hinter dem Maximumgebiete wird beständige Verringerung des Leitungsvermögens, durch Fluiditätsverminderung verursacht, beobachtet.

Bemerkenswert ist CdJ_2 in Gemischen von Äthylalkohol und Aceton. Dieser Elektrolyt besitzt, nach der kleinen Differenz der Überführungszahlen zu urteilen, annähernd gleiche Komplexitätsgradwerte χ_1 und χ_2 in beiden Lösungsmitteln.

Ausserdem beweist die Untersuchung derselben Grössen in Gemischen beider Lösungsmittel, dass dieser Komplexitätsgrad auch in Gemischen sich nicht bedeutend ändert, also kann er nach Formel (1) auf den Charakter der Leitfähigkeitskurve nicht einwirken. Dazu ist noch hinzuzufügen, dass das annähernde Zusammenfallen der Dielektrizitätskonstanten des Acetons und Äthylalkohols, das Zusammenfallen des Dissociationsvermögens beider Lösungsmittel als sehr wahrscheinlich erscheinen lässt ($\alpha_1 = \alpha_2$). Die Formel für das Verhältnis der molekularen Leitfähigkeiten beim Übergang von einem Lösungsmittel (rein oder binär) zu einem andern nimmt die einfachere Form an:

$$\frac{\mu'_v}{\mu''_v} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2}. \qquad (1')$$

D. h. der Charakter der Leitfähigkeitskurven wird ausschliesslich durch den Charakter der Fluiditätskurven bestimmt, was sehr gut durch das gewonnene experimentelle Material bestätigt wird. Nach allem dem kann jetzt das von mir erhaltene experimentelle Material als um einen allgemeinen Gedanken vereinigt gelten. Für alle Elektrolyte in den verschiedenen untersuchten Gemischen wird eine und dieselbe normale Form der Leitfähigkeitskurven erhalten — es sind die entsprechenden Fluiditätskurven. Die enorme Zahl verschiedenartiger Abweichungen und Ausnahmen, die beständig beobachtet werden, ist durch die Annahme der Bildung und Zerstörung komplexer Verbindungen vollständig erklärt. Jedesmal, wenn der Komplexitätsgrad der Verbindung in Betracht gezogen wird, sehen wir, dass die entsprechenden Leitfähigkeitskurven nach dieser Korrektur einen durchaus allgemeinen Charakter aufweisen, unabhängig von den individuellen Eigenschaften der in der Lösung der Elektrolyte enthaltenen Ionen. Dagegen sind die nicht verbesserten Kurven ausschliesslich durch den molekularen Bau bestimmt, der dem zufälligen Konzentrationsintervall, in welchem die Leitfähigkeitsbestimmung des Elektrolytes durchgeführt wurde, entspricht.

Wenn also alle Abnormitäten der Leitfähigkeitskurven durch Bil-

dung und Zerfall komplexer Verbindungen erklärt sind, so ist es klar, dass die allgemeinen Eigenschaften solcher Verbindungen auch alle Eigentümlichkeiten dieser Abnormitäten erklären müssen. Die Komplexität ist in den konzentrierten Lösungen die grösste. Wir ziehen daraus folgenden Schluss.

Wirken Wasser und die Alkohole auf die komplexen Verbindungen der *Li*-Salze in Aceton zersetzend, und ist diese Zersetzung, selbstverständlich der Masse des Wassers, resp. der Alkohole proportional, so braucht man zur Zersetzung der besonders hohen Komplexe auch die grösste Masse des zersetzenden Stoffes.

In der Tat wird bei Konzentrationssteigerung das Leitfähigkeitsmaximum in der Richtung zu den wasser-, resp. alkoholreichern Gemischen verschoben. Bei schwächern Lösungen tritt das Maximum in 75%-Gemischen von Aceton mit jedem der andern Lösungsmittel auf: bei Konzentrationssteigerung entsteht eine Verschiebung des Maximums über 50%- zu den 25%-Gemischen. Als entscheidendes Argument zugunsten der einen oder andern Erklärung des Leitfähigkeitsmaximums (Erklärung vom Standpunkte der Hydrattheorie oder aber vom Standpunkte komplexer Verbindungen) erscheint die Untersuchung des Einflusses der Verdünnung auf die Ausgeprägtheit (Schärfe) des Maximums und überhaupt auf den Abweichungsgrad der Leitfähigkeitskurven von den Fluiditätskurven. Die Sache ist äusserst einfach: ist das Leitfähigkeitsmaximum abhängig von der Bildung und Zerstörung von Hydraten oder Solvaten, so muss es da am ausgeprägtesten sein, wo diese Solvate sehr zusammengesetzt sind, d. h. in verdünnten Lösungen. In diesen Lösungen werden auch die Abweichungen von den Fluiditätskurven am ausgeprägtesten sein.

Werden aber alle diese Erscheinungen durch Bildung und Zersetzung von Komplexen bedingt, so werden alle Abnormitäten besonders auffällig da auftreten, wo diese Polymeren besonders entwickelt sind, und mit wachsender Verdünnung werden sich die Leitfähigkeitskurven mehr und mehr den Fluiditätskurven nähern. Aus dem hier erörterten ist es klar, dass das Verhältnis $\varphi_{75}/\varphi_{100}$, wo φ_{75} die Fluidität eines 75%-Gemisches von Aceton mit einem Alkohol oder Wasser, φ_{100} die Fluidität des reinen Acetons bedeutet, die normale Grösse des Verhältnisses μ'_v/μ''_v, wo μ'_v die Leitfähigkeit des zu untersuchenden Elektrolytes im 75%-Gemisch, μ''_v die Leitfähigkeit desselben Elektrolytes bei derselben Verdünnung v in Aceton bedeuten, gibt.

Streng genommen gibt das Verhältnis $\varphi_{75}/\varphi_{100}$ eine zu der normalen Grösse des Leitfähigkeitsverhältnisses nur nahe Grösse, denn, obgleich

der Dissociationsgrad in Gemischen demselben in reinem Aceton sehr nahe ist, kann man von einer Gleichheit nicht reden.

Da die Anwesenheit komplexer Molekeln diese Grösse (das Verhältnis der Leitfähigkeiten) ändert, und zwar vergrössert (der Komplexitätsgrad χ_2 in Aceton ist für Lithiumsalze immer grösser als der Komplexitätsgrad χ_1 in Gemischen), so ist es klar, dass Verdünnung dieser Vergrösserung entgegenarbeiten muss, und dass wir bei wachsendem v eine allmähliche Annäherung des Verhältnisses μ'_v / μ''_v zu dem Verhältnisse $\varphi_{75} / \varphi_{100}$ beobachten werden.

Ein dem Zahlenmaterial der Untersuchung entlehntes Beispiel bestätigt sehr gut die gegebene Erklärung.

Tabelle 4.

Das Verhältnis μ'_v / μ''_v für Aceton und Wasser als Lösungsmittel.

$v =$	20	100	500	2000	$\varphi_{75} / \varphi_{100}$
LiCl	12·1	6·95	3·72	2·01	
LiBr	2·49	1·51	0·962	0·682	0·364
LiJ	0·895	0·649	0·554	0·525	

Tabelle 5.

Das Verhältnis μ_v / μ'_v für Aceton und Methylalkohol als Lösungsmittel.

$v =$	20	100	500	2000	$\varphi_{75} / \varphi_{100}$
LiCl	14·5	10·0	6·30	3·84	
LiBr	2·85	2·06	1·53	1·19	0·932
LiJ	1·21	1·01	0·965	0·944	

Ausserdem erlauben die beobachteten Erscheinungen, eine Reihe von allgemeinen Schlüssen zu ziehen. Besonders wichtig und auffällig erscheint die Tatsache, dass ein solcher binärer Elektrolyt wie *LiCl* ganz sicher Komplexbildungen aufweist. Beschränkt sich jedoch diese Fähigkeit nur auf Acetonlösungen, oder aber ist dies eine für Lösungen in allen Lösungsmitteln allgemeine Eigenschaft des *LiCl*?

Gewiss sind Überführungszahlen grösser als 1 für *LiCl* nur in Aceton erhalten worden. Nehmen wir aber verdünntere Lösungen desselben *LiCl* in Aceton in Augenschein, so wird dasselbe, was auch für Cadmiumjodid in Wasser, erhalten, wir kommen zu den Grössen 0·9, 0·8 usw., und wir stehen hier vor der Frage: wie sind diese Grössen zu erklären?

Durch die enormen Geschwindigkeiten des Cl'-Ions, bzw. J'-Ions, in Vergleich zu denselben des $Li^{\cdot}$-Ions, resp. $Cd^{\cdot\cdot}$-Ions, oder dadurch, dass wir uns hier in einem Gebiete befinden, wo immer mehr einfache Ionen erscheinen, und immer weniger komplexe Ionen bestehen bleiben?

Es ist nicht schwer, die Frage für diejenigen Lösungen zu beantworten, die bei grösserer Konzentration Zahlen grösser als 1 geben. Wir gehen aber weiter und betrachten die Lösungsmittel, in welchen die konzentriertern Lösungen für *Cl'* eine Überführungszahl nahe an 0·8 geben. Wie ist hier die Frage zu entscheiden? Nach meiner Meinung haben wir auch hier ein sicheres Mittel, diese Frage zu beantworten, bei der Hand. Worin liegt vom Standpunkte der gegenwärtigen Wissenschaft der Grund der verschiedenen Ionengeschwindigkeiten?

Wir wissen, dass die Ionengeschwindigkeit in der Reihe *Cs*, *Rb*, *K*, *Na*, *Li* von links nach rechts abnimmt, und dass nach Kohlrauschs Hypothese, die der Hydrattheorie zugrunde liegt, die hydratisierenden Fähigkeiten der Ionen, die Fähigkeiten, Associationsprodukte mit dem Lösungsmittel zu bilden, in derselben Reihe von links nach rechts zunehmen. Kurz abgefasst ist die Beweglichkeit des *Li*-Ions darum so gering, weil es von einer enormen Atmosphäre des Lösungsmittels umgeben ist. Indessen sind nach den Grundlagen der Hydrattheorie nur die Kationen hydratisiert, und eine Vergrösserung der Verdünnung, d. h. Vergrösserung der aktiven Masse des Lösungsmittels, hat durchaus eine Komplexitätsvergrösserung der Hydrate zur Folge.

Daraus folgt, dass wenn 0·8 die wahre relative Geschwindigkeit des Chlorions ist, eine Verdünnung, d. h. Konzentrationsverminderung, auf diese Grösse in folgender Weise wirken wird. Die Geschwindigkeit des *Li*-Ions wird bei Konzentrationsverminderung im Verhältnis zu derjenigen des *Cl*-Ions immer geringer und geringer, und seine Überführungszahl wird sich auch stetig vermindern.

Ist aber hier die Geschwindigkeit des *Li*-Ions sowie des *Cl*-Ions durch Anwesenheit komplexer Ionen verschleiert, so wird die Wirkung der Verdünnung auf den Änderungscharakter der Überführungszahlen eine diametral entgegengesetzte sein. Die Komplexe werden mehr oder weniger schnell zerfallen, und die Überführungszahl des *Cl*-Ions wird beständig, Schritt für Schritt, abnehmen, bis die Konzentrationsverminderung eine Grenze der Anwendung der experimentellen Methode setzen wird. Alle Untersuchungen des *LiCl* bestätigen ausnahmslos diesen letztern Charakter der Änderung der Überführungszahl des *Cl'*.

Dieses ist ein klarer und bestimmter Beweis dessen, dass *LiCl* wie in Wasser so auch in Alkohollösungen komplexe Ionen und à fortiori komplexe Molekeln besitzt. Diese Tatsache ist überraschend, wenn man die allgemein angenommene Ansicht über die Geschwindigkeit des *Li*-Ions in Betracht zieht. Aber noch auffälliger ist der Umstand, dass

alle, auch die beständigsten Elektrolyte, die binären wie die bivalenten, alle den gleichen Charakter der Änderung der Überführungszahlen der Anionen zeigen. In allen Fällen streben die Ionen, bei wachsender Verdünnung sowie bei Temperatursteigerung ihre individuellen Eigenschaften zu verlieren und gleiche Werte der Überführungszahlen anzunehmen.

Tabelle 6.

Überführungszahlen der Anionen.

Elektrolyt	m			
	3·0	1·0	0·1	0·01
KCl	0·516	0·514	0·508	0·506
$NaCl$	0·646	0·637	0·617	0·605
$LiCl$	0·752	0·739	0·690	0·630
$CaCl_2$	0·710	0·686	0·640	0·580
$BaCl_2$	—	0·640	0·585	0·560
$MgCl_2$	0·747	0·709	0·660	—
$CdCl_2$	0·767	0·720	0·620	0·570
CdJ_2	1·25	1·12	0·710	0·560

(*m* ist die Konzentration, Zahl der Grammolekel der Elektrolyte in 1 Liter.)

Bis jetzt war die Ionenkomplexität solcher Elektrolyte wie CdJ_2, Zinksalze, $CuCl_2$ und einiger anderer bewiesen.

Jetzt steht es für mich ausser Zweifel, dass auch binäre Elektrolyte ($LiCl$) komplexe Verbindungen bilden können, und der Änderungscharakter der Überführungszahlen von KCl, $NaCl$ usw. zwingt uns, anzunehmen, dass auch in Lösungen dieser Verbindungen komplexe Molekeln vorhanden sind, dass auch hier die am Anfange der Mitteilung angeführte Formel für die Zusammensetzung des gelösten Stoffes anwendbar ist, besonders wenn man bedenkt, dass die Abwesenheit komplexer Ionen gleichzeitige Abwesenheit komplexer Molekeln noch nicht bedingt, da die letztern direkt in einfache Ionen zerfallen können.

Also kommen wir zu dem Schlusse, dass keine der Untersuchungen der Überführungszahlen uns Aufschluss über die Ionengeschwindigkeiten geben kann (dies gilt besonders für die konzentriertern Lösungen), und dass der Änderungscharakter dieser Zahlen mit Verdünnung ihre Tendenz, gleiche Werte da anzunehmen, wo wir berechtigt sind, vorauszusetzen, dass komplexe Verbindungen zerfallen, uns vollauf berechtigt, die Existenz merklicher Differenzen dieser Geschwindigkeiten anzuzweifeln.

Dabei ist zu bemerken, dass man zuerst geneigt ist, die Ionen H und OH in eine besondere Gruppe abzusondern. Ihre kolossale Geschwindigkeit ist allgemein bekannt. Indessen kann man annehmen,

dass sie noch vollständig unaufgeklärten und teils rätselhaften Einwirkungen der eigenen Ionen des Lösungsmittels ausgesetzt sind. Jedesmal wenn der gelöste Stoff Ionen besitzt, die auch dem Lösungsmittel eigen sind, zeigt er abnorm hohe Leitfähigkeit und also auch abnorm grosse Beweglichkeit dieser Ionen. Dies gilt nicht nur für Lösungen von Säuren und Basen in Wasser, sondern auch für solche Verbindungen wie Natrium- und Kaliumsalze der Ameisensäure in derselben gelöst; *Na*- und *K*-Salze der Essigsäure wiederum in derselben gelöst oder für Pyridinsalze in Pyridin usw.

Ausserdem kann man bei dieser Gelegenheit auf eine wenn auch nicht ganz festgesetzte und verifizierte, so doch sehr zugunsten des hier ausgesprochenen Zweifels an die Existenz von Verschiedenheiten der Ionengeschwindigkeiten sprechende Tatsache hinweisen.

Doumer[1]) kam auf Grund einer bei ganz anderer Gelegenheit durchgeführten Untersuchung der Elektrolyse von HCl in Wasser zu einem überaus wichtigen Ergebnis. Wasser ist in Anwesenheit von HCl stark dissociiert und nimmt darum an den primären elektrolytischen Erscheinungen teil. Ziehen wir die an der Anode ausgeschiedene Sauerstoffmenge in Betracht, so werden einander äusserst nahe Geschwindigkeiten des Cl und H erhalten, und die abnorm hohe Leitfähigkeit von HCl sowie vieler Säuren und starker Basen wird leicht begreiflich.

Sind alle aufgestellten Sätze gerecht, so folgt daraus als natürliche und notwendige Folgerung der Fall des Hauptsatzes der Hydrattheorie, der verschiedenen Ionengeschwindigkeiten, und es verschwindet in erster Linie die mystische Langsamkeit des *Li*-Ions, das durch eine enorme Lösungsmittelatmosphäre umgeben sein sollte.

Weiter sind nur Spuren komplexer Molekeln und Ionen vorhanden, und solche Spuren besitzt sogar KCl, so kann man niemals den Dissociationsgrad nach der Formel $\mu_v : \mu_\infty$ berechnen, da, wie oben angegeben, μ_v umgekehrt proportional dem Quadrat des Komplexitätsgrades und also anormal klein ist. Kurz abgefasst: da verschiedene Polymere eines und desselben Stoffes nach ihren Eigenschaften verschiedene Verbindungen vorstellen, und da der Komplexitätsgrad eines und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist, so kommen wir zu dem Schluss, dass, wenn wir Lösungen eines und desselben Elektrolytes bei ein und derselben Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln beobachten, in Wirklichkeit Lösungen von Stoffen, die sich nicht nur nach der chemischen Formel, sondern gewiss nach einer ganzen Reihe von Eigenschaften unterscheiden, beobachtet werden. Ich

[1]) Compt. rend. **146**, 329, 687, 894.

will hier noch auf eine Folgerung aus den oben entwickelten Ansichten hinweisen: es ist unmöglich, das Gesetz von Kohlrausch für diejenigen Lösungen anzuwenden, für welche die Dissociationsprodukte der gelösten Elektrolyte unbekannt sind, d. h. für die meisten Lösungen.

Auch ist es unmöglich, die Werte der Endleitfähigkeiten in einer ganzen Reihe von Fällen durch Extrapolation zu berechnen, da die Komplexität der Elektrolyte häufig so hoch ist, dass die Lösungen bei der grössten Verdünnung ($^1/_{2000}$-norm. und mehr) noch enorme Mengen komplexer Molekeln besitzen.

Als besonders scharfe Beispiele können CdJ_2 und Zinksalze in Aceton und Alkohol gelten.

Die Untersuchungen des Dissociationsgrades verschiedener Elektrolyte nach der gewöhnlichen Methode erlauben, eine ganze Reihe äusserst interessanter Schlüsse zu ziehen. Tabelle 7 enthält in der ersten Kolumne die Dissociationsgrössen (α) für 3-norm. Lösungen, in der zweiten die Überführungszahlen (n) der Anionen für dieselben Lösungen.

Tabelle 7.

$m = 3{\cdot}0$-norm.

	α	n
KCl	67·3 %	0·516
$NaCl$	51·2 „	0·646
$LiCl$	44·7 „	0·752
$ZnCl_2$	33 5	$\gtrless$ 0·900
CdJ_2	< 8·0 „	1·25

Wenn die Überführungszahlen uns über die relativen Ionengeschwindigkeiten Aufschluss geben, so bleibt völlig unklar, warum Verbindungen, die „langsame" Ionen besitzen, schwach dissociiert sind.

Besonders auffällig tritt es bei Vergleichung der drei Elektrolyte: KCl, $NaCl$ und $LiCl$ zutage.

In letzter Zeit wurde sogar der Versuch gemacht, die Dissociationserscheinungen als sekundäre, durch Hydratation bewirkte aufzufassen.

Daraus würde folgern, dass die am meisten hydratisierten Elektrolyte auch am stärksten dissociiert sein müssen. Wird aber der Wert der Überführungszahl dem einen oder andern Komplexitätsgrad zugeschrieben, so ist anzunehmen, dass die Tatsache schwacher Dissociation nur eine natürliche Folgerung der hier entwickelten Ansichten ist. Ist die Tatsache schwacher Dissociation also auch das schnellere Anwachsen der molekularen Leitfähigkeit derjenigen Verbindungen, deren Komplexität ausser Zweifel steht (CdJ_2, Zn-Salze) festgestellt, so ist der Versuch zu machen, zwei Einwirkungen auf die molekulare

Leitfähigkeit voneinander zu trennen: die Wirkung des Zerfalles der Molekel in Ionen und die Wirkung des Zerfalles komplexer Molekeln in einfache.

Dafür ist ein solcher Elektrolyt aufzufinden, dessen ganzer Anwachs der molekularen Leitfähigkeit mit gewisser Wahrscheinlichkeit auf Kosten der Dissociationsgradsteigerung angerechnet werden kann. Am vollkommensten entspricht dieser Bedingung — kleiner Wahrscheinlichkeit der Bildung komplexer Molekeln *CsCl*, was aus dem normalen Werte der Überführungszahl und den Grenzwerten des Dissociationsgrades und Leitungsvermögens zu ersehen ist. *RbCl* und *KCl*, entsprechen annähernd der gestellten Bedingung. Da für *CsCl* ein umfassendes Zahlenmaterial nicht vorhanden ist, nehme ich als normalen Elektrolyt *KCl* an und betrachte seine Dissociation bei gegebener Konzentration als normal für analoge Verbindungen, wie z. B. *NaCl* *LiCl* usw.

Es ist klar, dass es auf diese Weise gelingen wird, den Komplexitätsgrad von *LiCl* bei beliebiger Konzentration, zu bestimmen. Ist μ_v' das Leitungsvermögen von *KCl* bei beliebiger Konzentration, μ_v'' das molekulare Leitungsvermögen von *LiCl* bei derselben Konzentration, so haben wir die Beziehung:

$$\frac{\mu_v'}{\mu_v''} = \chi^2, \qquad (1'')$$

wo χ den Komplexitätsgrad von *LiCl* bei gegebener Konzentration bedeutet.

Ich will nun zu dem Versuche, den Komplexitätsgrad (und also den mittlern Bestand der Molekel eines beliebigen Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel) zu ermitteln, übergehen. Die oben angeführte Grundformel ist:

$$\frac{\mu_v'}{\mu_v''} = \frac{\alpha_1 \varphi_1 \chi_2^2}{\alpha_2 \varphi_2 \chi_1^2}.$$

Die Fluiditätsgrössen für beliebigen Stoff und beliebiges Lösungsmittelgemisch, sowie auch die Leitfähigkeitsgrössen können experimentell bestimmt werden.

Was aber die Bestimmung der Grösse α betrifft, so stehen wir hier vor einer ernsten Schwierigkeit, besonders wenn wir uns erinnern, dass die Formel μ/μ_∞ in den Fällen, wo χ nicht gleich 1 ist, d. h. für diejenigen Lösungen, die hier unser besonderes Interesse erregen, ihre Gültigkeit nicht mehr bewahrt.

Es ist bekannt, dass die Dissociationsfähigkeit eines Lösungsmittels bei gegebener Konzentration als eine Funktion der Dielektrizitätskon-

stanten erscheint, die Form dieser Funktionen ist aber absolut unbekannt. Jedenfalls ist eine einfache Proportionalität zwischen beiden Grössen nicht zu erwarten.

Ich habe versucht, hier die von Walden[1]) aufgestellte experimentelle Gleichung für die Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstanten und der Verdünnungsgrösse bei gegebenem Dissociationsgrad zu verwenden.

Die Gleichung lautet: ....„Falls Lösungen eines und desselben Normalelektrolytes in verschiedenen Solvenzien den gleichen Dissociationsgrad besitzen, so repräsentiert das Produkt aus der Dielektrizitätskonstante x Kubikwurzel der Verdünnung für alle diese Lösungen praktisch einen konstanten Wert."

Ist ε_1 — die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels A, ε_2 — diejenige des Lösungsmittels B; v_1 die Verdünnung, bei welcher der Stoff gewissen Dissociationsgrad im Lösungsmittel A besitzt, v_2 — die Verdünnung, bei welcher derselbe Stoff denselben Dissociationsgrad im Lösungsmittel B aufweist, so ist:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \sqrt[3]{\frac{v_2}{v_1}}.$$

Sind die Dielektrizitätskonstanten bekannt, so ist es möglich, das Verhältnis der zu vergleichenden Verdünnungen zu bestimmen.

Ist die Verdünnung v_1 in dem einen Lösungsmittel gegeben, so ist auch die Verdünnung v_2 in dem zweiten Lösungsmittel bekannt.

Dies erlauben die Grössen α_1 und α_2 aus der Grundformel zu eliminieren.

Die Bestimmung des Komplexitätsgrades kann folgenderweise durchgeführt werden.

Wir haben drei Formeln:

$$\frac{\mu_v}{\mu_{v1}} = \chi_1^2, \tag{1''}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)^3, \tag{2''}$$

$$\frac{\chi_1^2 \mu_{v1}}{\chi_2^2 \mu_{v2}} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2}. \tag{3''}$$

Nehmen wir an, dass der Komplexitätsgrad χ_2 eines gewissen Elektrolytes in einem gewissen Lösungsmittel bei der Verdünnung v_2 bestimmt werden soll.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 229 (1906).

Nach Formel (2''), wenn die Dielektrizitätskonstanten (ε_1 — für Wasser und ε_2 für unser Lösungsmittel) bekannt sind, lässt sich die mit v_2 zu vergleichende Verdünnung v_1 bestimmen. Nach Formel (1'') nach oben angegebener Methode wird der Komplexitätsgrad χ_1 dieser Verbindung in Wasser berechnet; nach Messung der Leitfähigkeitsgrössen μ'_{v1} und μ''_{v2} bei entsprechenden Lösungsmitteln und nach Substitution der Werte Fluiditätsgrössen φ_1 und φ_2 beider Lösungsmittel kann nach Formel (3) das einzig Unbekannte χ_2, der Komplexitätsgrad oder die mittlere Molekelzusammensetzung unseres Elektrolyten in der Lösung berechnet werden.

Als Beispiel führe ich die Berechnung für Lithiumsalze in Aceton bei $v = 20$ an.

Tabelle 8.

	χ_2	
LiCl	9.4	bei $v = 20$.
LiBr	3.86	
LiJ	2.17	

Die mittlere Molekelzusammensetzung bei dieser Konzentration ist: für *LiCl*.... 9·4, Lithiumbromid.... 3·86, Lithiumjodid 2·17.

Diese Zahlen scheinen zunächst ungewöhnlich und sogar unwahrscheinlich zu sein; indessen ist nicht zu vergessen, dass die molekulare Leitfähigkeit von *LiCl* in Aceton bei $v = 20$ nur 3·3 ist, also beinahe 20 mal (!!) kleiner als dieselbe Grösse für *LiJ*. Anderseits steht ausser Zweifel, dass die hier entwickelten Ansichten nur den Versuch, einen Schritt weiter zu rücken in der Lösung der Hauptfrage — über den molekularen Bau der gelösten Substanz — darstellen, und nur in dem Masse als richtig anerkannt werden müssen, in welchem die Grundlagen, auf denen die Darstellung basiert, als annehmbar gelten können.

St. Petersburg
Physikalisches Institut der Universität
1. September 1909.

Elektrizitätsleitung in Mischungen von Metallen und ihren Salzen.

(Zweite Mitteilung.)

Von

A. H. W. Aten.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 3. 10.)

Im Anschluss an frühere Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit in Mischungen von Salzen und Metallen [1]) wurde jetzt das Leitvermögen im System Kadmiumchlorid und Kadmium untersucht. Die Löslichkeit des Kadmiums in Kadmiumchlorid ist ziemlich gross, und der Schmelzpunkt des Salzes liegt nicht sehr hoch, so dass man in Glasapparaten arbeiten kann. Weiter ist es wahrscheinlich, dass das Metall hier als solches gelöst ist, d. h. kein Subchlorid mit $CdCl_2$ bildet [2]). Insofern bildete also das System $CdCl_2 + Cd$ ein geeignetes Beispiel zur Untersuchung. Bei Ausführung der Versuche zeigten sich jedoch Unregelmässigkeiten, welche nicht die Genauigkeit zu erreichen gestatteten, die ich beabsichtigt hatte.

Über die Methode der Messung ist in der vorigen Mitteilung das Erforderliche gesagt worden.

Nur musste hier wegen der höhern Temperatur ein etwas abgeänderter Apparat benutzt werden, der in Fig. 1 gezeichnet ist. Das Aussenrohr, das zur Aufnahme des Salzes diente, war aus schwer schmelzbarem Glase (Jenaer Einschmelzrohr). Das pipettenförmige Elektrodenrohr war aus Quarz. Die Heizung geschah in einem elektrischen Widerstandsofen, in welchem ein Eisenrohr gestellt war, in das der Apparat gehängt wurde. Das Eisenrohr diente hier der Ofenwand zum Schutze und zugleich als Wärmereservoir. Im übrigen war die Anordnung des Apparates dieselbe wie die in der vorigen Mitteilung beschriebene. Korrektionen sind hier für den Widerstand der Kohlenelektroden und für die Ausdehnung des Quarzes anzubringen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 641 (1909).

[2]) In wiefern Grund vorhanden ist, die Bildung eines Subchlorids $CdCl$ anzunehmen, wird weiter unten besprochen werden.

Der Widerstand der Kohlenelektroden wurde bei Zimmertemperatur und bei 600 bis 700° bestimmt und die erhaltenen Werte bei der Bestimmung der Widerstandskapazität mittels 30% Schwefelsäure, sowie bei der Bestimmung des Leitvermögens des $CdCl_2$ in Rechnung gebracht.

Zur Umrechnung der bei 18° bestimmten Widerstandskapazität des Elektrodenrohres auf 600 bis 700° wurde der von Lorenz und Kalmus für den Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes angegebene Wert 6.10^{-6} benutzt[1]). Korrektionen für das Leitvermögen des Quarzes sind nach obengenannten Forschern bis 600° nicht anzubringen.

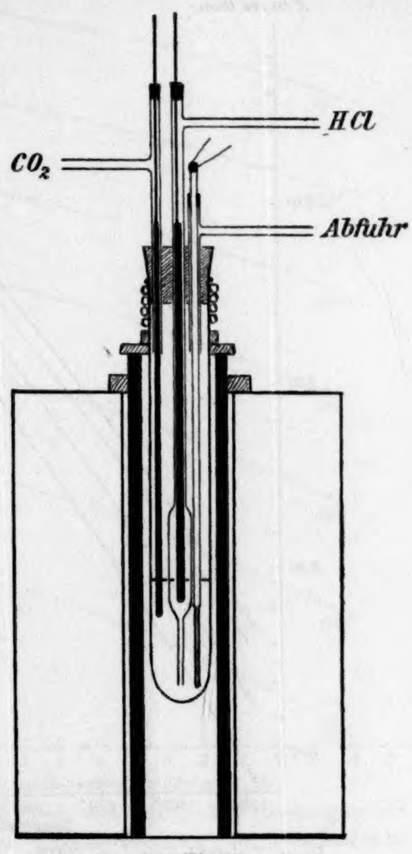


Fig. 1.

Ausführung der Versuche.

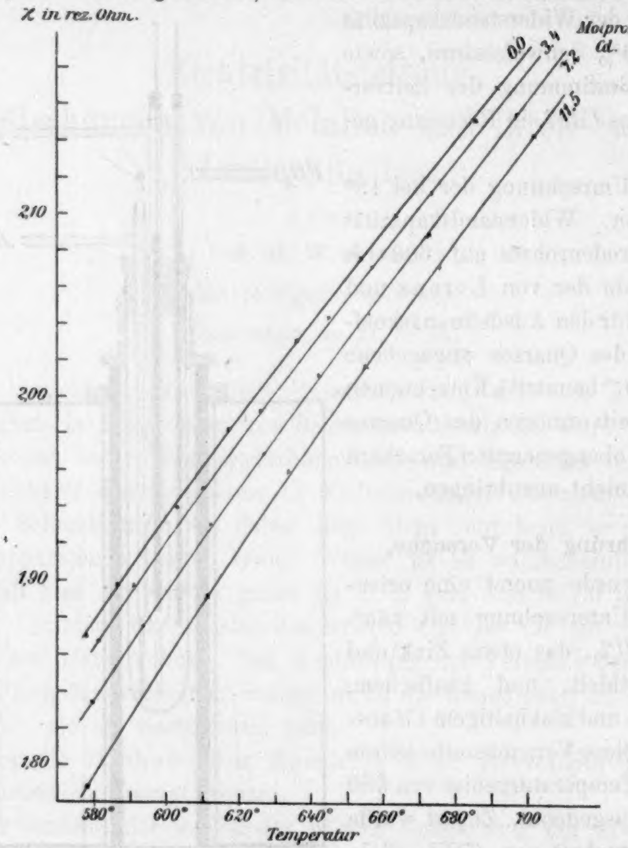
Es wurde zuerst eine orientierende Untersuchung mit käuflichem $CdCl_2$, das etwas Zink und Eisen enthielt, und käuflichem, etwas blei- und zinkhaltigem *Cd* ausgeführt. Diese Versuchsreihe wurde über das Temperaturgebiet von 580 bis 700° ausgedehnt. Zuerst wurde die Leitfähigkeit von $CdCl_2$ allein bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, dann eine gewisse Menge *Cd* zugesetzt, wieder die Leitfähigkeit bestimmt usw., bis schliesslich die Schmelze nahezu an *Cd* gesättigt war.

Der Gehalt der Schmelze wurde bestimmt indem zwei kleine Proben der Masse mit Schwefelsäure in $CdSO_4$ umgewandelt wurden. Aus dem Gewichte der angewandten Substanz und des daraus entstandenen Sulfates ergibt sich dann die Menge des metallischen *Cd*, welche im folgenden stets in Molekülprozenten, d.h. $100 \frac{Cd}{CdCl_2 + Cd}$ ausgedrückt ist.

Das in dieser Weise bestimmte Leitvermögen von Mischungen verschiedener Zusammensetzung ist als Funktion der Temperatur in Fig. 2

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 17 (1907).

dargestellt. Hieraus wurden graphisch die Werte des Leitvermögens bei 580, 590° usw. gefunden, und die so erhaltenen zusammengehören-



Spez. Leitfähigkeit von $CdCl_2$—*Cd*-Mischungen verschiedener Zusammensetzung, als Funktion der Temperatur.

Fig. 2.

den Leitfähigkeiten, Zusammensetzungen und Temperaturen in Tabelle 1 zusammengestellt. In gleicher Weise ist in Fig. 3 das spezifische Leit-

Tabelle 1.

Spezifische Leitfähigkeit von $CdCl_2$ — *Cd*-Mischungen in rez. Ohm.

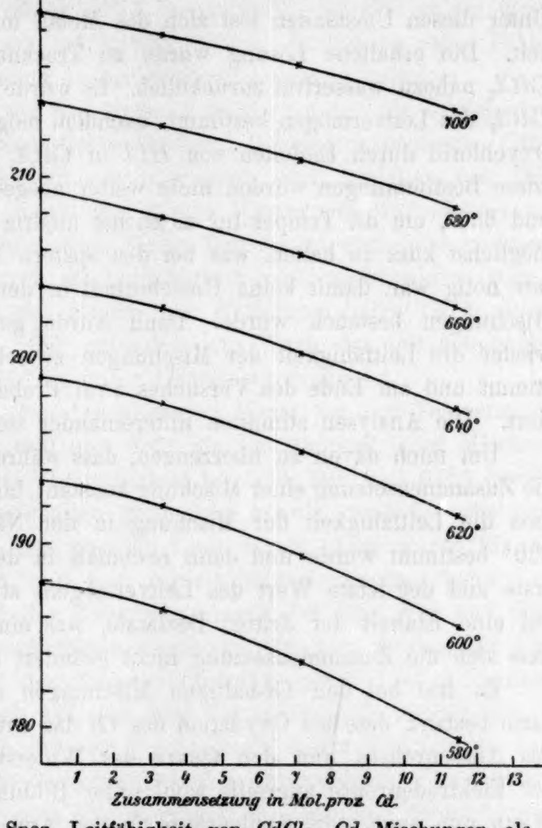
Zusammensetzung in Molproz. *Cd*	Temperatur												
	580°	590°	600°	610°	620°	630°	640°	650°	660°	670°	680°	690°	700°
0	1·878	1·906	1·934	1·962	1·990	2·014	2·040	2·066	2·090	2·116	2·140	2·164	2·190
3·4	1·864	1·892	1·920	1·948	1·976	2·002	2·028	2·052	2·078	2·104	2·128	2·152	2·178
7·2	1·836	1·864	1·894	1·922	1·950	1·978	2·004	2·030	2·058	2·084	2·110	2·134	2·162
11·5	1·794	1·826	1·856	1·888	1·916	1·946	1·974	2·002	2·030	2·058	2·084	2·112	2·138

vermögen als Funktion der Zusammensetzung bei Temperaturen von 580 bis 700° graphisch dargestellt worden.

Es zeigt sich aus dem Verlauf der Kurven in Fig. 3, dass durch Zusatz von *Cd* das Leitvermögen von $CdCl_2$ erniedrigt wird, und dass diese Erniedrigung bei allen untersuchten Temperaturen auftritt.

Dies ist in Übereinstimmung mit dem in der vorigen Abhandlung aus dem Verhalten von $BiCl_3$ und *Bi* gezogenen Schluss, dass der Zusatz eines Metalles zu seinem Salze dessen Leitvermögen erniedrigt.

Diese orientierende Untersuchung kann keine grosse Genauigkeit beanspruchen, erstens weil die benutzten Materialien nicht ganz rein waren, wodurch Fehler in der spezifischen Leitfähigkeit, sowie in der analytisch ermittelten Zusammensetzung entstehen können.



Spez. Leitfähigkeit von $CdCl_2$—*Cd*-Mischungen als Funktion der Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen.

Fig. 3.

Zweitens verdampft bei höhern Temperaturen eine merkliche Menge Kadmium, so dass die am Anfange oder am Ende einer Versuchsreihe ermittelte Zusammensetzung nicht genau der Zusammensetzung der ganzen Versuchsreihe entsprach.

Um nun genauere Resultate zu erhalten, wurde reines $CdCl_2$ hergestellt, indem metallisches *Cd*, das nach der Methode von Mylius und Funk[1]) elektrolytisch gereinigt war, in Salzsäure gelöst wurde.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 151 (1897).

Dieses Inlösunggehen des Kadmiums geht an sich sehr langsam, es wurde deshalb ein Platinblech zugesetzt und stärkste Salzsäure benutzt. Unter diesen Umständen löst sich das Metall mit grosser Geschwindigkeit. Die erhaltene Lösung wurde zu Trockne gedampft, wobei das $CdCl_2$ nahezu wasserfrei zurückblieb. Es wurde nun von diesem reinen $CdCl_2$ das Leitvermögen bestimmt, nachdem möglicherweise anwesendes Oxychlorid durch Einleiten von HCl in $CdCl_2$ umgesetzt worden war. Diese Bestimmungen wurden nicht weiter ausgedehnt als zwischen 580 und 620°, um die Temperatur möglichst niedrig und die Versuchsdauer möglichst kurz zu halten, was bei den spätern Versuchen mit Cd-Zusatz nötig war, damit keine Unsicherheit in der Zusammensetzung der Mischungen bestehen würde. Dann wurde gereinigtes Cd zugesetzt, wieder die Leitfähigkeit der Mischungen zwischen 580 und 620° bestimmt und am Ende des Versuches zwei Proben der Mischung analysiert. Die Analysen stimmten untereinander stets bis auf 0·1%.

Um mich davon zu überzeugen, dass während einer Versuchsreihe die Zusammensetzung einer Mischung konstant blieb, wurde so verfahren, dass die Leitfähigkeit der Mischung in der Nähe von 580, 600 und 620° bestimmt wurde und dann nochmals in der Nähe von 580°. Der erste und der letzte Wert des Leitvermögens stimmten gewöhnlich bis auf eine Einheit der dritten Dezimale, was ein Anzeichen dafür war, dass sich die Zusammensetzung nicht geändert hatte.

Es trat bei den Cd-haltigen Mischungen ein Übelstand auf, der darin bestand, dass bei Oxydation des Cd das entstandene CdO das Glas des Aussenrohres und den Quarz des Widerstandsthermometers und der Elektrodenröhre angreift, wohl unter Bildung von Kadmiumsilikat. Wenn nun auch stets Kohlensäure in den Apparat geleitet würde und durch die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit Salzsäure, um das CdO in $CdCl_2$ umzusetzen, so gelang es doch nicht — besonders beim Einbringen von Cd — den Sauerstoff der Luft völlig fern zu halten, und es war daher ein geringer Angriff des Glases bemerkbar. Man muss deshalb eine geringe Verunreinigung der Schmelze mit Kadmiumsilikat voraussetzen. Dass dieselbe äusserst gering war, zeigte sich dadurch, dass beim Lösen der ganzen Masse $CdCl_2 + Cd$ in Salzsäure und nachherigem Eindampfen nur eine kaum sichtbare Menge Kieselsäure zurückblieb.

Ein zweiter Fehler kann bei diesen Versuchen dadurch entstehen, dass eine gewisse Menge CdO oder Cd_2OCl_2 anwesend ist, wenn nämlich dasselbe sich nicht vollständig mit HCl in $CdCl_2$ umgesetzt hat. Das Oxychlorid verursacht einen Fehler der analytisch ermittelten Zusammensetzung in dem Sinne, dass man dadurch einen zu hohen Wert

für den *Cd*-Gehalt bekommt. Um zu erkennen, welche Fehler in dieser Weise entstehen könnten, wurden zwei Analysen des geschmolzenen, mit *HCl* behandelten reinen $CdCl_2$ ausgeführt; dasselbe zeigte einen scheinbaren *Cd*-Gehalt von 0·1 Molekülprozent. Es können daher Fehler von dieser Grössenordnung in der Zusammensetzung bestehen.

Die Anwesenheit von Kadmiumoxychlorid hat auf die Leitfähigkeit der Mischung keinen wesentlichen Einfluss. Frisch geschmolzenes $CdCl_2$ zeigte dieselbe Leitfähigkeit vor wie nach dem Einleiten von *HCl*. Hierbei entwich eine merkliche Menge Wasser, es war also in der Schmelze anfangs eine merkliche Menge Oxychlorid vorhanden gewesen, dessen Anwesenheit durch die Leitfähigkeit nicht nachzuweisen war.

Als Schmelzpunkt des reinen, mit *HCl* behandelten $CdCl_2$ wurde thermisch sehr scharf 568° gefunden, ein Wert, der mit demjenigen von Weber[1]) 566—570° in guter Übereinstimmung ist.

Es wurde nun in oben beschriebener Weise bei vier Temperaturen in der Nähe von 580, 600 und 620° die Leitfähigkeit jeder Mischung bestimmt und daraus die Leitfähigkeit bei 580, 600 und 620° berechnet, was ohne Schwierigkeiten geschehen konnte, weil die erhaltenen Punkte gut auf einer fast geraden Linie lagen. Dies wurde für vier Mischungen ausgeführt, und man erhielt dadurch die spezifische Leitfähigkeit als Funktion der Zusammensetzung bei 580, 600 und 620°. So wurden drei Versuchsreihen angestellt, die also dreimal die Leitfähigkeit als Funktion der Zusammensetzung gaben. Die Zusammensetzungen waren jedoch bei den drei Versuchsreihen verschieden, so dass es notwendig war, für eine Vergleichung dieser Resultate die Leitfähigkeiten auf gleiche Zusammensetzung umzurechnen. Nun war es wegen der ziemlich grossen Abweichungen der einzelnen Beobachtungen nicht möglich, durch die erhaltenen Punkte ganz ohne Willkür eine Kurve zu ziehen und daraus die Leitfähigkeiten bei bestimmter Zusammensetzung abzulesen. Es wurde daher vorgezogen, für jede Versuchsreihe eine quadratische Gleichung aufzusuchen, welche die Messungen am besten wiedergab, und hieraus wurden die Leitfähigkeiten bei 0, 2·5, 5, 7·5 und 10 Molekülprozenten berechnet.

Die bei den drei Versuchsreihen in dieser Weise erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In der ersten Spalte jeder Abteilung findet sich die Zusammensetzung in Molekülprozenten Kadmium angegeben, in der zweiten die drei für das spezifische Leitvermögen gefundenen Werte und das Mittel daraus, in der dritten der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes.

[1]) Zeitschr. f anorg. Chemie **21**, 344 (1899).

Tabelle 2.

580°			600°			620°		
Zusamm.	$\varkappa$	*W.F.*	Zusamm.	$\varkappa$	*W.F.*	Zusamm.	$\varkappa$	*W.F.*
0 Mol-%	1·901	0·002	0 Mol-%	1·960	0·003	0 Mol-%	2·020	0·001
	1·911			1·975			2·024	
	1·909			1·969			2·024	
	1·907			1·968			2·023	
2·5	1·892	0·003	2·5	1·952	0·002	2·5	2·016	0·001
	1·895			1·962			2·013	
	1·906			1·962			2·019	
	1·898			1·959			2·016	
5	1·879	0·004	5	1·939	0·002	5	2·003	0·002
	1·877			1·946			1·999	
	1·896			1·951			2·011	
	1·884			1·945			2·004	
7·5	1·864	0·005	7·5	1·921	0·003	7·5	1·986	0·003
	1·856			1·926			1·981	
	1·880			1·936			1·999	
	1·867			1·928			1·989	
10	1·846	0·005	10	1·898	0·003	10	1·963	0·006
	1·832			1·904			1·958	
	1·858			1·915			1·986	
	1·845			1·906			1·969	

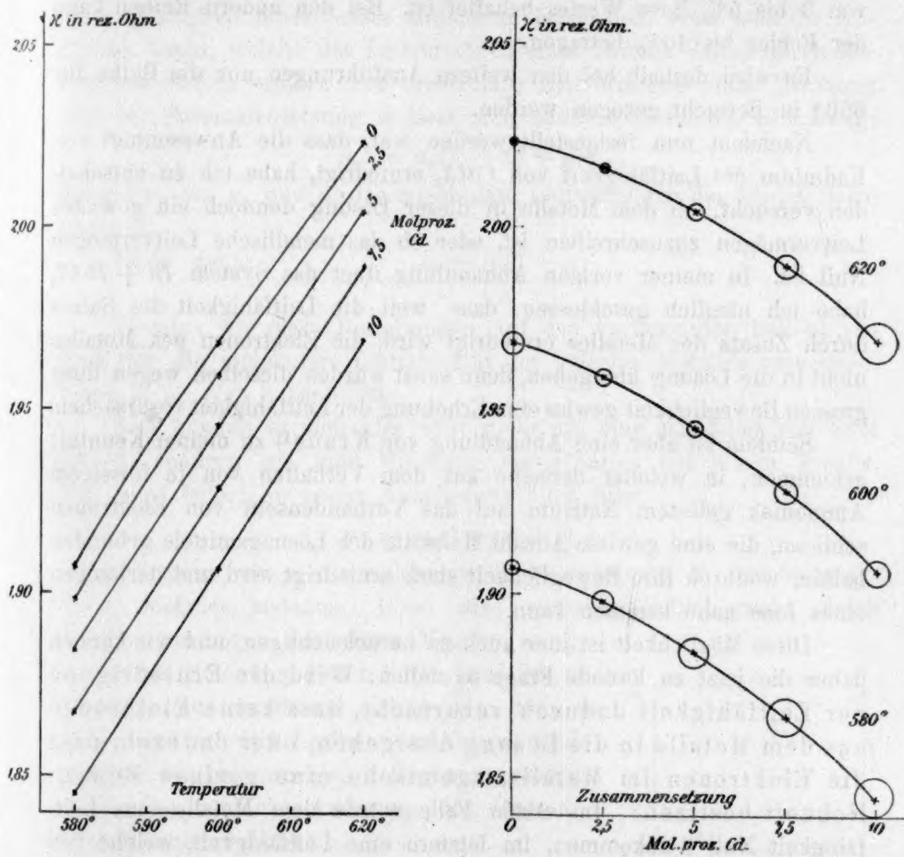
In Fig. 4 sind die spezifischen Leitfähigkeiten von Mischungen verschiedener Zusammensetzung als Funktion der Temperatur dargestellt worden, in Fig. 5 die Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Zusammensetzung. Der Radius der Kreise dieser Figur gibt die Grösse der wahrscheinlichen Fehler.

Was erstens das Leitvermögen des reinen $CdCl_2$ anbetrifft, sei bemerkt, dass dasselbe mit dem von Graetz[1]) angegebenen Wert gar nicht übereinstimmt. Graetz gibt nämlich als spezifisches Leitvermögen bei 580° 0·1558 an, während dasselbe nach meinen Bestimmungen 1·907 rez. Ohm beträgt. Die Ursache dieser Abweichung wird teilweise in der Methode liegen, teilweise auch in der Unreinheit des von Graetz angewandten $CdCl_2$. Die Unreinheit ergibt sich erstens aus dem viel zu niedrigen Schmelzpunkte 538°, zweitens aus der Tatsache, dass beim Erstarrungspunkte keine sprungweise, sondern eine allmähliche Abnahme des Leitvermögens stattfand. Dies ist bei Salzen, die unterhalb ihres Erstarrungspunktes kristallisieren, ein Anzeichen für eine Kristallisation über ein gewisses Temperaturgebiet, d. h. für eine nicht einheitliche Substanz[2]). Ob sich jedoch aus diesen Umständen ein so grosser Unterschied zwischen den von Graetz und mir gefundenen Werten

[1]) Wied. Ann. **40**, 18 (1890).

[2]) Benrath, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 693 (1908).

erklären lässt, muss dahingestellt bleiben. Das $CdCl_2$ wäre nach Graetz zu den schlechter leitenden Salzen zu zählen, während es nach meinen Bestimmungen sich den gutleitenden Salzen wie $PbCl_2$ anreiht. Wie schon aus den Versuchen mit käuflichem $CdCl_2$ hervorgegangen war, erniedrigt ein Zusatz von *Cd* das Leitvermögen. Diese Erniedrigung



Spez. Leitfähigkeit von $CdCl_2$—*Cd*-Mischungen verschiedener Zusammensetzung als Funktion der Temperatur.

Fig. 4.

Spez. Leitfähigkeit von $CdCl_2$—*Cd*-Mischungen bei verschiedenen Temperaturen als Funktionen der Zusammensetzung.

Fig. 5.

beträgt für 10 Molekülprozente *Cd* von 0·062 bei 580° bis 0·054 bei 620° oder 0·033 bis 0·027 des Leitvermögens von $CdCl_2$.

Nach der Grösse der wahrscheinlichen Fehler zu urteilen, ist die Messungsreihe bei 600° die genaueste, weil hier der grösste Fehler 0·003 beträgt, das ist etwa 0·15% des Wertes der Leitfähigkeit. Der

grösste wahrscheinliche Fehler aller Versuche, 0·006, ist etwa 0·35 % des Leitvermögens. Wenn nun auch diese Fehler relativ nicht gross sind, so fallen sie doch, berechnet auf die Abnahme des Leitvermögens durch *Cd*-Zusatz, welche nur 0·062 beträgt, ziemlich stark ins Gewicht, weil bei der besten Reihe für 600° diese Abnahme mit einem Fehler von 3 bis 5 % ihres Wertes behaftet ist. Bei den andern Reihen kann der Fehler bis 10 % betragen.

Es wird deshalb bei den weitern Ausführungen nur die Reihe für 600° in Betracht gezogen werden.

Nachdem nun festgestellt worden war, dass die Anwesenheit von Kadmium die Leitfähigkeit von $CdCl_2$ erniedrigt, habe ich zu entscheiden versucht, ob dem Metalle in dieser Lösung dennoch ein gewisses Leitvermögen zuzuschreiben ist, oder ob das metallische Leitvermögen Null ist. In meiner vorigen Abhandlung über das System $Bi + BiCl_3$ habe ich nämlich geschlossen, dass, weil die Leitfähigkeit des Salzes durch Zusatz des Metalles erniedrigt wird, die Elektronen des Metalles nicht in die Lösung übergehen, denn sonst würden dieselben wegen ihrer grossen Beweglichkeit gewiss eine Erhöhung der Leitfähigkeit verursachen.

Seitdem ist aber eine Abhandlung von Kraus[1]) zu meiner Kenntnis gekommen, in welcher derselbe aus dem Verhalten von in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium auf das Vorhandensein von Elektronen schliesst, die eine gewisse Anzahl Moleküle des Lösungsmittels gebunden halten, wodurch ihre Beweglichkeit stark erniedrigt wird und derjenigen eines Ions nahe kommen kann.

Diese Möglichkeit ist hier auch zu berücksichtigen, und wir können daher die jetzt zu lösende Frage so stellen: Wird die Erniedrigung der Leitfähigkeit dadurch verursacht, dass keine Elektronen aus dem Metalle in die Lösung übergehen, oder dadurch, dass die Elektronen im Metallsalzgemische eine geringe Beweglichkeit besitzen? Im ersten Falle würde dem Metalle eine Leitfähigkeit Null[2]) zukommen, im letztern eine Leitfähigkeit, welche von der Grössenordnung derjenigen eines Elektrolyten ist.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1323 (1908).

[2]) Das Leitvermögen des gelösten Metalles = 0 zu setzen, wäre selbstverständlich nicht gestattet, wenn das Salz und das Metall in allen Verhältnissen mischbar wären. In diesem Falle könnte man höchstens eine stetige Änderung der metallischen Leitfähigkeit von *O* bis zur Leitfähigkeit des reinen Metalles annehmen. In unserm Beispiel, wo zwei flüssige Schichten auftreten, ändert sich die Leitfähigkeit beim Übergang von der einen Phase in die andere sprungweise. Es ist dabei nicht unmöglich, dass in der Salzphase das metallische Leitvermögen, und in der Metallphase das elektrolytische Leitvermögen nahezu Null ist.

Ich habe nun versucht, in folgender Weise Näheres über diesen Punkt zu erfahren. Es ist bekannt, dass bei Mischungen von zwei Salzen mit einem gemeinsamen Ion die molekulare Leitfähigkeit als Funktion der Zusammensetzung durch eine Kurve dargestellt werden kann, welche nahezu eine Gerade ist[1]). Mit Hilfe dieser Beziehung lässt sich die Leitfähigkeit eines Salzes annähernd berechnen, wenn man die Änderung kennt, welche das Leitvermögen eines zweiten Salzes durch Zusatz des erstern erfährt. Das molekulare Leitvermögen einer Mischung von der Zusammensetzung x lässt sich nämlich durch die Gleichung:

$$\mu_x = \mu_0(1-x) + \mu_1 x$$

darstellen, wo μ_0 und μ_1 das molekulare Leitvermögen der beiden Salze angeben.

Es ist dann:
$$\mu_1 = \frac{\mu_x - \mu_0(1-x)}{x}.$$

Wenden wir diese Beziehungen auf den vorliegenden Fall an, so lässt sich die molekulare Leitfähigkeit des gelösten Metalles berechnen, wenn $\mu_x = f(x)$ bekannt ist.

Nun handelt es sich hier zwar nicht um eine Mischung von zwei Salzen, sondern um eine Mischung eines Salzes mit einem Metalle. Man wird jedoch in erster Annäherung auch hier:

$$\mu_x = \mu_0(1-x) + \mu_1 x$$

setzen können, wo μ_1 die molekulare Leitfähigkeit des in dem Salze gelösten Metalles bedeutet. Diese wird selbstverständlich nicht gleich dem Leitvermögen des reinen Metalles sein.



Fig. 6.

Eine Gleichung dieser Form kann im allgemeinen nur annähernd richtig sein, denn es wird dabei nur der Einfluss der Volumenänderung auf das Leitvermögen in Rechnung gezogen, nicht eine mögliche Änderung der Ionisation oder Ionenbeweglichkeit.

Genau genommen darf man μ_1, wenn dieselbe nicht bei jeder Zusammensetzung gleich der Leitfähigkeit des reinen Metalles ist, nicht konstant setzen. Dieselbe muss vielmehr stetig variieren von dem Werte des reinen Metalles bis zu dem Werte, welchen μ_1 in einer unendlich verdünnten Lösung von Cd in $CdCl_2$ hat. Dies muss auch hier der Fall sein, jedoch findet hier, weil zwei nicht

[1]) Goodwin u. Mailey, Phys. Rev. 26, 28 (1908).

mischbare Flüssigkeiten anwesend sind, die Variation von μ_1 zum Teile in das Entmischungsgebiet statt, wo die Flüssigkeit labil sein würde. Es ist daher möglich, dass im stabilen Flüssigkeitsgebiete μ_1 nahezu konstant ist. Fig. 6 veranschaulicht einen solchen Verlauf von $\mu_1 = f(x)$.

Bestimmung der spezifischen Gewichte.

Es wurde die von Tammann, Lorenz u. a. angewandte Methode benutzt, um den Auftrieb zu bestimmen, der auf einen in der Schmelze befindlichen Senkkörper ausgeübt wird.

Der angewandte Apparat ist in Fig. 7 gezeichnet worden. Das Rohr, in dem sich die Schmelze befindet, ist durch einen Kork verschlossen, durch den das Widerstandsthermometer W geht, ein Rohr A, das unten in der Schmelze mündet, und ein zweites Rohr B, das dicht unter dem Korke endet. In der Mitte des Korkes befindet sich ein Knierohr C, in welchem ein Loch ist. Durch dieses Loch geht der Aufhängedraht des Senkkörpers S. Dieser Senkkörper war aus Quarzglas hergestellt, das mit Wolframpulver gefüllt war, um demselben das erforderliche spezifische Gewicht zu erteilen. Für den Aufhängedraht wurde, soweit derselbe mit der Schmelze in Berührung kam, ein Quarzdraht von etwa 0·2 mm genommen. Ein Platindraht war nicht zu gebrauchen, weil Platin von der kadmiumhaltigen Schmelze stark angegriffen wird. Die dünnen Quarzdrähte waren selbstverständlich sehr zerbrechlich, besonders das Häkchen, daran der Senkkörper gehängt wurde.

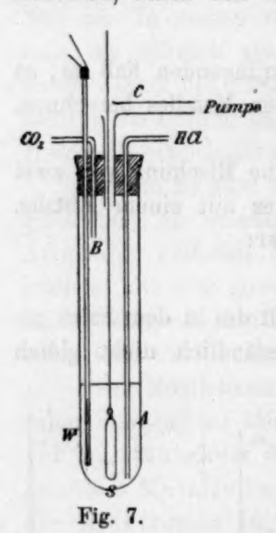


Fig. 7.

Sie hatten übrigens die angenehme Eigenschaft, dass keine Kügelchen des erstarrten Salzes daran hängen blieben — wohl wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Quarzes —, so dass die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes ebensogut bei sinkender wie bei steigender Temperatur vorgenommen werden konnten. Durch das Rohr A wurde, während der Senkkörper aus der Schmelze gehoben war, Salzsäure eingeleitet, durch B Kohlensäure, während durch C ein Luftstrom gesaugt wurde. Hierdurch wurde vermieden, dass die Salzsäure in den Arbeitsraum gelang. Während der Ausführung einer Bestimmung wurde selbstverständlich kein Gas eingeleitet und nicht gesaugt. Die Wägungen geschahen mittels einer analytischen Wage, deren Boden durchlöchert

war, und die auf einen kleinen Tisch über den ganzen Apparat gestellt wurde. Die Wägungen liessen sich leicht bis auf 1 mg ausführen.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes boten eine Schwierigkeit, die darin bestand, dass das $CdCl_2$ und besonders das *Cd* sublimierte und das Gewicht des Aufhängedrahtes mit einem nicht zu vernachlässigenden Betrage vermehrten.

Es wurde, um den hierdurch hervorgerufenen Fehler möglichst gering zu halten, folgenderweise verfahren. Ich stellte mir als Ziel, die spezifischen Gewichte bei 600° zu bestimmen, weil die Leitfähigkeiten bei dieser Temperatur am genauesten bekannt sind.

Nun wurde zuerst das spezifische Gewicht bei einer Temperatur oberhalb oder unterhalb 600° bestimmt, dann wurde die Temperatur des Ofens so reguliert, dass dieselbe ganz in der Nähe von 600° lag, höchstens 1·5° höher oder niedriger. Nun wurde wieder das spezifische Gewicht bestimmt und der Versuch sofort unterbrochen. Jetzt wurde der Senkkörper mit den Drähten, an welchen das Sublimat haftete, gewogen und aus diesem Gewichte und dem Gewichte in der Schmelze der Auftrieb berechnet. Der Wert des spezifischen Gewichtes in der Nähe von 600° ist jetzt richtig, denn die Drähte hatten nach der Wägung nur ganz kurz im Apparat verweilt. Der Wert bei der zweiten Temperatur ist nicht richtig, denn hier wurde ein zu grosses Gewicht von Senkkörper mit Drähten in Rechnung gestellt. Dieses spezifische Gewicht ist daher zu hoch. Nun wurde aus beiden Werten der Temperaturkoeffizient des spezifischen Gewichtes bestimmt. Derselbe ist nicht ganz richtig. Mit diesem Temperaturkoeffizienten wurde nun aus dem Werte, welcher in der Nähe von 600° gefunden wurde, das spezifische Gewicht bei 600° berechnet. Dieser Wert ist als richtig anzusehen, weil der etwas fehlerhafte Temperaturkoeffizient nur über ein Temperaturintervall von 1·5° benutzt wurde.

Es wurden in oben beschriebener Weise zwei Versuchsreihen angestellt, welche weit besser miteinander übereinstimmten, als die einzelnen Werte der Leitfähigkeit. Deshalb wurden nicht mehr als zwei Versuchsreihen gemacht.

Die beiden Versuchsreihen sind in Tabelle 3 wiedergegeben, wo zu gleicher Zeit das aus dem spezifischen Gewichte berechnete Molekularvolumen eingesetzt ist. In dem zweiten Teile dieser Tabelle findet sich das Molekularvolumen auf die Zusammensetzungen 0, 2·5, 5, 7·5 und 10 Molproz. *Cd* umgerechnet, wodurch die beiden Versuchsreihen bequem miteinander zu vergleichen sind. Wenn auch hier die Unterschiede viel kleiner sind als bei den Leitfähigkeiten, so zeigt sich hier

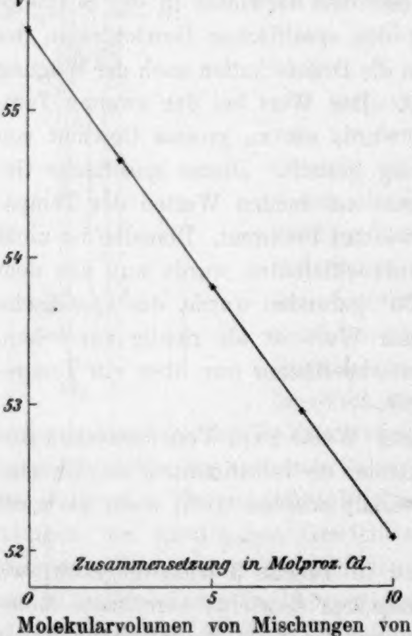
Tabelle 3.

Spezifisches Gewicht und Molekularvolumen von $CdCl_2 - Cd$-Mischungen bei 600°.

Zusammensetz.	0		2·3	—	5·1	—	9·7	—
Spez. Gewicht	3·294 3·303	3·297 3·301	3·321	3·339	3·342	3·363	3·377	3·404
Mol.-Volumen	55·65 55·50	55·60 55·54	54·71	53·97	53·77	52·99	52·24	51·41
Zusammensetz.	0		—	4·4	—	7·2	—	11·7

Zusammensetzung	0	2·5	5	9·7	10
Molekularvolumen I	55·50	54·64	53·77	52·89	52·00
„ II	55·54	54·67	53·83	52·99	52·14
Mittel	55·52	54·66	53·80	52·94	52·07

doch dasselbe Verhalten, insofern die Unterschiede bei grösserem *Cd*-Gehalt grösser werden. Dies findet nicht seinen Grund in dem Werte der Zusammensetzung, denn die Analysen stimmten bei grösserem *Cd*-Gehalt ebensogut miteinander wie bei kleinerem.



Molekularvolumen von Mischungen von $CdCl_2$ *und Cd* bei 600°.

Fig. 8.

In Fig. 8 findet sich das Molekularvolumen von $CdCl_2$—*Cd*-Mischung graphisch dargestellt, woraus sich ergibt, dass das Molekularvolumen eine lineare Funktion der Zusammensetzung ist.

Die Dichte des reinen Kadmiumchlorids ist schon von Lorenz, Frei und Jabs[1]) bestimmt worden. Dieselben geben für die Dichte dieses Salzes die Formel $D = 3{\cdot}731 - 0{\cdot}000685\,t$. Hieraus berechnet sich für $t = 600°$ $D = 3{\cdot}320$, während aus meinen vier Bestimmungen sich 3·299 ergibt. Der Unterschied zwischen diesen beträgt 0·6°/₀, die Übereinstimmung ist also ziemlich gut.

Es wurde nun, um aus der auf S. 587 gegebenen Gleichung μ_1

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 468 (1908).

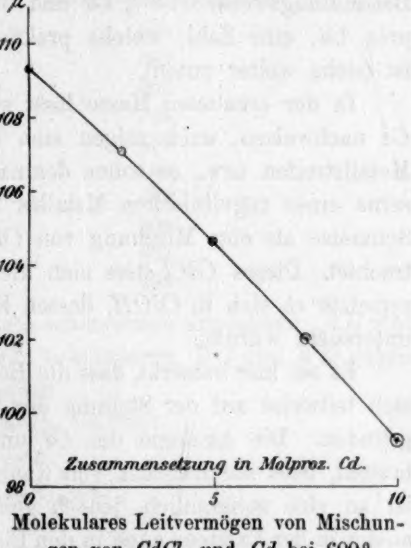
zu berechnen, die Werte von $\mu = \varkappa V$ bei verschiedenen Zusammensetzungen berechnet. Die so berechneten Werte sind in Tabelle 4 eingesetzt worden.

Tabelle 4.

Molekulares Leitvermögen von $CdCl_2 - Cd$-Mischungen bei 600°.

Zusammensetzung	0	2·5	5	7·5	10
Mol. Leitvermögen	109·3	107·1	104·7	102·1	99·2

In Fig. 9 finden sich dieselben graphisch als Funktion der Zusammensetzung dargestellt. Der wahrscheinliche Fehler in den Werten von μ beträgt etwa eine Einheit der ersten Dezimale, nur bei 10 Molekülprozenten etwa zwei. Diese Fehler sind in Fig. 9 durch entsprechend grosse Kreise angegeben. Aus Fig. 9 ergibt sich, dass die Kurve $\mu = f(x)$ wenig von einer Geraden abweicht. Man berechnet daraus für $\mu_1 = \frac{\mu_x - \mu_0(1-x)}{x}$ $\mu_1 = 8$, einen Wert, welcher viele Male kleiner ist als das molekulare Leitvermögen des $CdCl_2$ (etwa 110).



Molekulares Leitvermögen von Mischungen von $CdCl_2$ und Cd bei 600°

Fig. 9.

Bedenkt man dabei, dass die Werte von μ_x nicht ganz genau sind, und dass auch die benutzte Gleichung nur annähernd gültig ist, so erscheint es möglich, dass das gelöste Metall eine Leitfähigkeit Null besitzt. Bewiesen ist es allerdings nicht.

So viel ist aber sicher, dass, wenn dem Metalle eine gewisse Leitfähigkeit zukommt, dieselbe nur klein sein kann, viel kleiner als die Leitfähigkeit von $CdCl_2$ und unvergleichlich viel kleiner als diejenige von *Cd*.

Will man nun annehmen, dass freie Elektronen aus dem Metalle übergehen, so muss man schliessen, dass deren Anzahl Null oder äusserst gering ist. Nimmt man dagegen an, dass die Elektronen Moleküle $CdCl_2$ binden, wodurch ihre Beweglichkeit von der Grössenordnung der Ionenbeweglichkeit wird, so muss man schliessen, dass deren Anzahl klein ist im Vergleich mit der Anzahl Ionen, welche in Kadmiumchlorid anwesend sind.

Die Frage nach der Existenz eines Subchlorids.

Die Angaben in der Literatur über Verbindungen, in welchen das *Cd* mit geringerer Wertigkeit als zwei auftritt, sind sehr spärlich. Ausser einigen Angaben über ein Suboxyd Cd_2O findet sich eine Untersuchung von Morse und Jones[1]) vor, welche sich auf diesem Körper und auf ein Subchlorid *CdCl* bezieht. Diese Autoren haben $CdCl_2$ und *Cd* zusammen erhitzt bis etwas über den Schmelzpunkt und die erkaltete Schmelze in verschiedener Weise untersucht. Erstens bestimmten sie den *Cd*-Gehalt der erkalteten Schmelze, welche unabhängig von der Behandlungsweise 64·3% *Cd* und 35·6% *Cl* enthielt, das ist 12·4 Molproz. *Cd*, eine Zahl, welche praktisch der von mir gefundenen gleich ist (siehe weiter unten).

In der erkalteten Masse lässt sich mikroskopisch kein metallisches *Cd* nachweisen, auch zeigen sich beim Reiben im Achatmörser keine Metallstreifen usw., es sollen demnach die Kennzeichen des Vorhandenseins eines regulinischen Metalles abwesend sein. Es wird daher die Schmelze als eine Mischung von $CdCl_2$ mit einem Subchlorid *CdCl* betrachtet. Dieses *CdCl* liess sich nicht isolieren. Mit Wasser behandelt, zersetzte es sich in *CdOH*, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung untersucht wurden.

Es sei hier bemerkt, dass die Betrachtungen von Morse und Jones sich teilweise auf der Stellung des Kadmiums im periodischen Systeme gründen. Die Analogie des *Cd* und *Hg*, welche in mancher Hinsicht besteht, liess die Existenz von Kadmioverbindungen voraussehen. Dies ist an sich annehmlich, jedoch geht die Analogie, wenn man dieselbe ausser in der Existenz auch in den Eigenschaften der Kadmioverbindungen sucht, verloren. Denn während z. B. die Merkuroverbindungen stärkern Salzcharakter besitzen als die Merkuriverbindungen, wäre dies bei den entsprechenden *Cd*-Verbindungen umgekehrt. $CdCl_2$ wird nämlich von Wasser nicht zersetzt, *CdCl* wird nach Morse und Jones in *HCl* und *CdOH* gespalten. Die Analogie mit den Quecksilbersalzen liess eher das Umgekehrte erwarten. Hierdurch wird es weniger sicher, dass das vorhandene *CdOH* wirklich durch Hydrolyse von *CdCl* entstanden ist.

Weil nun die Frage nach der Existenz eines Subchlorids im vorliegenden Falle von grosser Wichtigkeit war, und ich bei meinen Untersuchungen einer Anzahl von Erscheinungen, welche von Morse und Jones beschrieben sind, nicht begegnet bin, habe ich diesen Gegenstand etwas näher untersucht.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **12**, 488 (1890).

Zuerst wurden die Schmelzkurven von $CdCl_2$- und Cd-Mischungen bestimmt. Die Punkte auf dem Aste, wo $CdCl_2$ auskristallisiert, liessen sich leicht thermisch feststellen, die übrigen wurden analytisch bestimmt, indem eine Mischung von $CdCl_2$ und Cd mit grossem Überschuss Cd längere Zeit bei konstanter Temperatur durchgerührt wurde. Es wurden dann einige Proben der Masse genommen und analysiert.

Die so erhaltenen Werte der Schmelzpunkte finden sich in Tabelle 5 und in Fig. 10 in Zeichnung gebracht.

Tabelle 5.

Zusammensetzung		Anfangserstarrungspunkt
0	Molproz. *Cd*	568°
2·4	„	562
3·5	„	556
7·8	„	544
12·5	„	530
14·0	„	569
15·1	„	602
15·2	„	605
16·2	„	633
16·2	„	635

In Fig. 11 sind die Existenzgebiete schematisch angegeben. AB gibt Flüssigkeiten, welche mit festem $CdCl_2$ koexistieren, BC und ED geben zwei Flüssigkeiten, welche miteinander im Gleichgewicht sind. BC ist reich an $CdCl_2$, ED reich an Cd. EH gibt wieder Flüssigkeiten, welche mit festem $CdCl_2$ koexistieren, HF solche, welche mit festem Cd im Gleichgewicht sind. Unterhalb GHJ ist alles fest. Es scheidet sich also kein $CdCl$ als stabile feste Phase ab. Wäre dies der Fall, so müsste der Verlauf der Schmelzkurven sich wie in Fig. 12 gestalten; die Kurve BC wäre dann keine kontinuierliche Kurve, sondern würde aus zwei Teilen BK und CK bestehen, die einander unter einem Winkel begegnen. Nun koexistieren die Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung

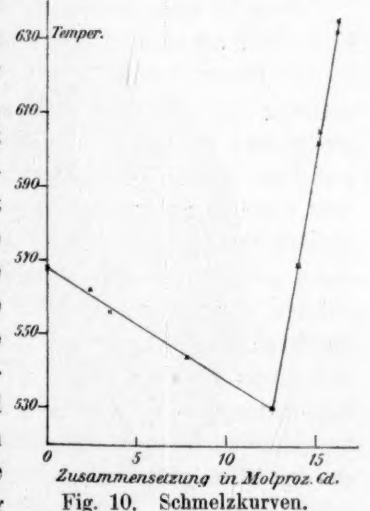


Fig. 10. Schmelzkurven.

zwischen 570 und 630° ermittelt wurde, mit flüssigem Cd, nicht mit $CdCl$. Es wäre jedoch denkbar, dass noch unterhalb 570° ein kleines Kurvenstück die Schmelzkurve von $CdCl$ repräsentierte. Dies ist aber

äusserst unwahrscheinlich, weil die Kurve BC von 530 bis 630° eine Gerade ist, so dass die Kurve BK in Fig. 12, wenn sie da wäre, praktisch die Verlängerung von CK bilden sollte.

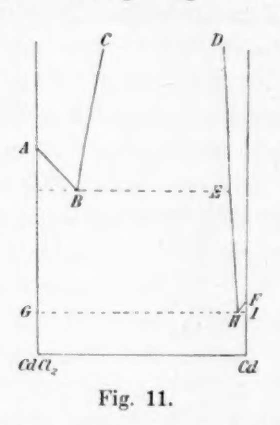


Fig. 11.

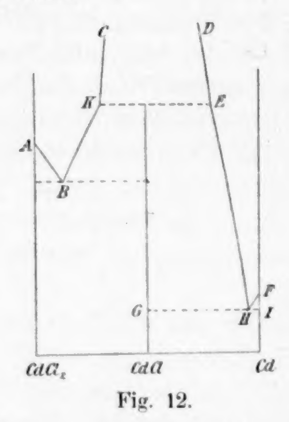


Fig. 12.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Löslichkeit von Cd in $CdCl_2$ bei höherer Temperatur zunimmt, ein Verhalten, das man bei den andern Systemen Metall—Salz, welche in dieser Hinsicht untersucht worden sind, nicht begegnet. Bei $Bi-BiCl_3$[1]) und $Na-NaOH$[2]) nimmt nämlich die Löslichkeit des Metalles bei höherer Temperatur ab.

Nun ist zwar hierdurch sehr wahrscheinlich geworden, dass sich kein $CdCl$ als stabile feste Phase abscheidet, bewiesen ist es aber noch nicht. Dieser Beweis lässt sich leicht aus der mikroskopischen Untersuchung der erstarrten Salzmasse liefern. Die Masse wurde durchgesägt und abgeschliffen, dann unter Anhauchen auf Sämischleder abgerieben, wodurch die Struktur, besonders bei schiefer Beleuchtung, sehr deutlich zutage trat. Es zeigte sich nun, dass das Salz von einer grossen Menge Stückchen metallisches Kadmium durchsetzt war, welche einen ausgesprochenen Metallglanz besassen. Fig. 13 ist eine Reproduktion einer dieser Schliffe. Die Metallstückchen sind auf einer Seite durch eine helle Linie begrenzt, welche davon herrührt, dass dieselben sich etwas von der Ebene des Schliffes abhoben und bei der schiefen Beleuchtung auf einer Seite stark beleuchtet wurden. Dass dieses Kadmium nicht durch Zersetzung eines Subchlorids durch Wasser entstanden ist, zeigt schon die beträchtliche Grösse dieser Stückchen. Deutlicher wird dies, wenn man die Mischung in Wasser löst, es bleibt dabei das Metall nicht in der Form eines feinen Pulvers zurück, sondern

[1]) Eggink, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 449 (1908).
[2]) von Hevesy, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 529 (1909).

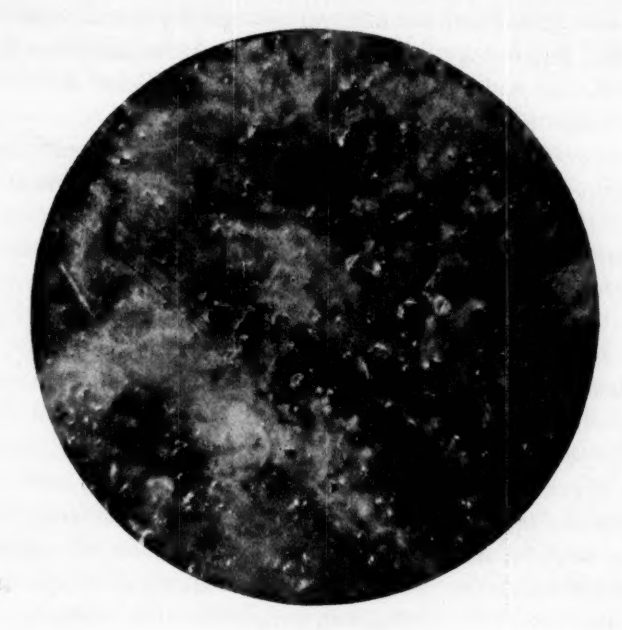


Fig. 13.

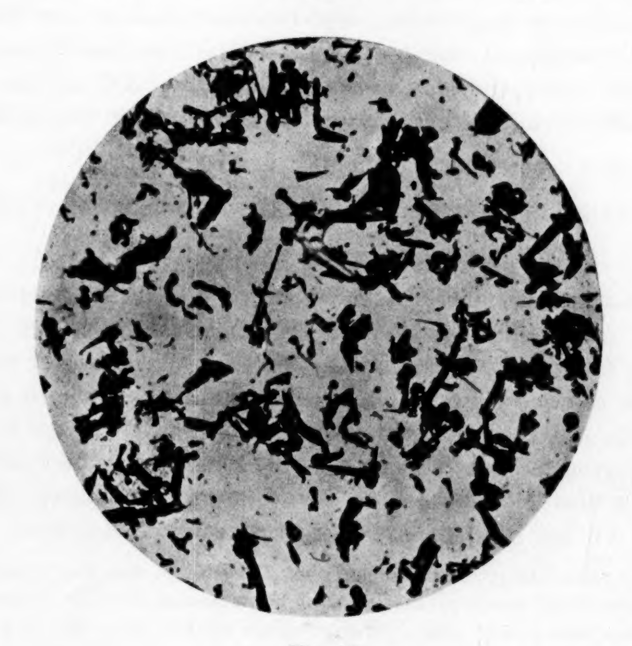


Fig. 14.

als formlose Stückchen, die offenbar aus geschmolzenem Kadmium gebildet sind. Fig. 14. Ausserdem wird die Existenz des freien Kadmiums in der Schmelze dadurch erwiesen, dass sich das Metall durch Schütteln mit Quecksilber daraus lösen lässt.

Es ergibt sich hieraus, dass das Kadmium sich als metallisches Kadmium, nicht als Subchlorid abscheidet. Diese Ergebnisse stimmen in keiner Hinsicht mit den Angaben von Morse und Jones, und das Gleiche gilt für die Erscheinungen beim Lösen in Wasser. Morse und Jones beobachteten dabei die Abscheidung einer glänzenden Substanz, die sich bald in ein graues Pulver $CdOH$ zersetzte.

Ich habe dagegen niemals etwas anderes als ein graues, schweres Pulver beobachtet, das aus Cd, neben einer sehr geringen Menge Oxychlorid besteht. Das Cd kann, wie schon gesagt, nicht durch Zersetzung durch Wasser entstanden sein. Diese Beobachtungen beziehen sich auf langsam abgekühlte Massen. Bei schneller Abkühlung habe ich jedoch keine andern Resultate erhalten. Wenn die Salzmischungen in kleinen Röhrchen sehr schnell, innerhalb weniger Sekunden bis unterhalb des Erstarrungspunktes von $CdCl_2$ abgekühlt wurden, so zeigten sich auch in der erkalteten Masse Stückchen metallisches Kadmium.

Wenn nun auch zweifellos sich kein $CdCl$ als stabile feste Phase abscheidet, so ist damit keineswegs bewiesen, dass in der Flüssigkeit kein $CdCl$ besteht. Aus der Lage der Löslichkeitskurve von $CdCl_2$ könnte man sogar schliessen, dass sich in der Flüssigkeit aus $Cd + CdCl_2$ $CdCl$ bildet. Denn aus der Gefrierpunktserniedrigung von $CdCl_2$ durch Zusatz von Cd berechnet sich mittels der Formel $\left(\frac{dx}{dT}\right)_{x=1} = \frac{Q}{2T^2}$ für die molekulare Schmelzwärme 4700 Kal., während die Berechnung von Weber[1]) 10500 Kal. ergab. $\frac{dx}{dT}$ ist also ist in Wirklichkeit zweimal grösser als in Rechnung gezogen wurde, d. h. statt ein fremdes Molekül sind zwei vorhanden, was mit der Annahme zu erklären ist, dass sich aus $Cd + CdCl_2$ $2\,CdCl$ bildet. Jedoch möchte ich hier bemerken, dass nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnis es bedenklich erscheint, bei geschmolzenen Salzen aus dem kryoskopisch gefundenen Werte des Molekulargewichtes auf die Konstitution der gelösten Moleküle zu schliessen.

Es treffen hier nämlich so viele Umstände zusammen, die einen Einfluss auf das Molekulargewicht haben können (Association, Bildung

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 349 (1899). Bemerkt sei, dass Weber die Schmelzwärme nicht direkt bestimmt hat; welchen Wert man dieser Zahl beilegen kann, möchte ich dahin gestellt lassen. Weber selber bemerkt dazu, dass „sie in ihrem Betrage von 10500 Kal. als sehr hoch erscheint."

von komplexen Ionen usw.), dass das wirkliche Molekulargewicht in sehr verwickelter Weise von dem scheinbaren abhängen kann. Dies zeigte sich u. a. auch aus den Untersuchungen von Stern[1]) über die Gefrierpunktserniedrigung von Salzen, welche in KNO_3 gelöst wurden. Nur einige haben ein normales Molekulargewicht, was auf keine Ionisation (oder auch bei Salzen mit einem gemeinschaftlichen Ion auf einfache Ionisation) hinweist. Die meisten dagegen zeigen ein zu hohes oder zu niedriges Molekulargewicht, K_2SO_4 z. B. gibt eine Gefrierpunktserniedrigung, welche etwa 3·5 Mal die Normale ist. Nun sollte man, wenn K_2SO_4 einfach ionisiert ist, eine normale Depression erwarten, weil aus K_2SO_4 nur eine fremde Molekülsorte, nämlich das SO_4-Ion entsteht. Die K-Ionen sind keine fremden Bestandteile, sondern sind schon in grossem Überschusse im KNO_3 zugegen.

In der Annahme einfacher Ionisation wäre das Molekulargewicht demnach normal, auch wenn keine Ionisation auftritt. Bei Bildung komplexer Ionen oder Moleküle wäre das Molekulargewicht grösser als das normale. Es scheint mir demnach nicht möglich, das zu kleine scheinbare Molekulargewicht zu erklären, ohne eine Zustandsänderung des Lösungsmittels, z. B. eine Depolymerisation, heranzuziehen.

Die Möglichkeit der Anwesenheit von $CdCl$ in der Schmelze ist weder zu verneinen, noch zu beweisen, und diese Frage muss vorläufig dahin gestellt bleiben. Ich beabsichtige, durch Bestimmung des Leitvermögens von Mischungen eines höhern und niedrigen Chlorids zu untersuchen, bis wie weit eine Analogie zwischen diesen und Mischungen von $Cd + CdCl_2$ besteht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 667 (1909).

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität.
März 1910.

Dimorphie sowie Mischkristalle bei flüssig-kristallinischen Stoffen und Phasenlehre.

(Bemerkungen zu den Abhandlungen von Ada Prins und R. Schenck.)

Von

O. Lehmann.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 10.)

Durch Untersuchung des Verhaltens von einfachen und gemischten Stoffen bei Temperaturänderungen mittels des Kristallisationsmikroskops, insbesondere durch Entdeckung der Umwandlungstemperaturen des Ammoniumnitrates und der Mischkristalle des Salmiaks mit nicht isomorphen Stoffen wurde ich zu eingehenden Studien geführt[1]), welche der heutigen Bezeichnungsweise gemäss auf dem Gebiet der „Phasenlehre“ liegen[2]).

Die Beobachtung, dass kontinuierliche Übergänge zwischen der Erscheinung des Schmelzens und der Kristallisation aus Lösungen bei Ammoniumnitrat bestehen, indem die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser in der Nähe des Schmelzpunktes enorm zunimmt, sowie eine Reihe anderer Beobachtungen[3]) erzeugten indes schon bald nach Beginn meiner Untersuchungen eine tiefe Kluft zwischen meiner Auffassung und der üblichen, welche Identität der Moleküle in den sogenannten drei Aggregatzuständen und polymorphen Modifikationen eines Stoffes annimmt. Eine Lösung des festen Körpers in der Schmelze ist nämlich nur dann möglich, wenn dessen Moleküle von den der Schmelze verschieden sind.

---

[1]) Siehe O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig, W. Engelmann 1888/89 und Die neue Welt der flüssigen Kristalle; Geschichte, Verhalten und Bedeutung der flüssigen Kristalle für Physik, Chemie, Technologie und Biologie, Leipzig, Akad Verlagsgesellschaft 1910.

[2]) Die Bezeichnung „Phase“ ist von W. Gibbs eingeführt worden in Abhandlungen (thermodynamische Studien, deutsch von W. Ostwald, S. 115), in welchen sich ein Hinweis auf meine Arbeiten findet (S. 380, Anm. 1), die also später erschienen sind. Statt „Phase“ hatte ich die Bezeichnung „Körper“ gebraucht. Siehe Einleitung zur Molekularphysik Bd. I S. 2).

[3]) Siehe O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 355 (1910).

Weiterhin lieferte die Auffindung der flüssigen Kristalle einen direkten Beweis der Unrichtigkeit der Identitätstheorie, denn Störung der Anordnung der Moleküle bei flüssigen Kristallen bedingt keine Änderung der Eigenschaften wie sie der Identitätstheorie zufolge zu erwarten wäre.

Von grossem Interesse war es daher zu erfahren, wie sich die Phasentheorie mit der Existenz flüssiger Kristalle abfinden würde, besonders nachdem es mir gelungen war, nachzuweisen, dass manche Stoffe in zwei flüssig-kristallinischen Modifikationen, also im ganzen (der üblichen Bezeichnungsweise gemäss) in drei flüssigen Modifikationen auftreten können[1]).

Bakhuis Roozeboom, der Hauptvertreter der modernen Phasenlehre, hatte kurz vor seinem so unerwartet frühen Ableben begonnen, sich eingehend mit den Stoffen, welche zwei flüssig-kristallinische Modifikationen zeigen, zu beschäftigen. Wiederholt ersuchte er mich um Auskunft über deren Verhalten, und schliesslich gelang es ihm, speziell bei Chloresterylkaprinat, bei welchem ich die Erscheinung zuerst gefunden hatte[1]), die Umwandlungstemperatur der beiden flüssig-kristallinischen Modifikationen ineinander genau festzustellen. Auch mit Wiederholung meiner Versuche über Stabilisierung unbeständiger Modifikationen durch Herstellung von Mischkristallen mit stabilen Stoffen war er beschäftigt, als ihn ein rascher Tod zu früh für die Wissenschaft dahinraffte. Seine begonnenen Studien wurden in seinem Laboratorium fortgesetzt von Frl. Ada Prins in Amsterdam, welche über das Ergebnis vor einiger Zeit berichtete[2]). Die Präparate, welche verwendet wurden, stammten meist (wie auch die meinigen) von F. M. Jaeger in Groningen, auf dessen Anregung ich die Untersuchung, ob dieselben flüssig-kristallinische Modifikationen besitzen oder nicht, ausgeführt hatte. Vermutlich ist F. M. Jaeger, der bereits auf die Arbeiten von Roozeboom persönlichen Einfluss ausübte, auch bei dieser Fortsetzung der Arbeiten nicht ganz unbeteiligt gewesen, obschon darüber nichts angegeben wird.

Das Ergebnis stimmt teilweise mit den meinigen überein, insofern die Existenz flüssig-kristallinischer Modifikationen trotz des scheinbaren Widerspruchs gegen die Phasenlehre anerkannt wird. Es ist natürlich, dass an einem Orte, wo die Phasenlehre in hervorragendstem Masse gepflegt wird, ein solches Zugeständnis nur ungern gemacht wurde, obschon tatsächlich gar nicht ein Widerspruch gegen die Phasenlehre, sondern gegen die von van der Waals in Amsterdam besonders ver-

[1]) Siehe O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 750 (1906).

[2]) Ada Prins, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 689 (1909).

tretene Identitätstheorie der Aggregatzustände und der polymorphen, sowie der amorphen Modifikationen, d. h. gegen die Theorie der Identität der Moleküle in diesen verschiedenen „Zuständen" vorliegt.

Was mein zweites Ergebnis, die Existenz zweier verschiedener flüssigkristallinischer Modifikationen derselben Substanz und deren beschränkte Mischbarkeit anbelangt, so gelangte Ada Prins, wie bei der Mangelhaftigkeit ihrer Untersuchungsmethoden — die Beschreibung meiner Methoden, welche in dem Buche Molekularphysik gegeben ist, ist ihr anscheinend unbekannt geblieben — nicht anders erwartet werden kann, zu mindestens zweifelhaftem Resultat, ja mit Hinblick auf die Phasenlehre zu völliger Ablehnung meiner Ansichten. Sie schreibt (a. a. O. S. 711):

„Das Cholesterylisobutyrat sollte, nach der Angabe Lehmanns, einer der merkwürdigsten Ester sein, rein absolut keine flüssigen Kristalle besitzen, dagegen zwei flüssig-kristallinische Modifikationen zeigen, nachdem *p*-Azoxyphenetol zugefügt worden ist" ... „Aus dem Diagramme sind im Gegensatz zu der Auffassung Lehmanns die folgenden Schlüsse zu ziehen: Das reine Cholesterylisobutyrat besitzt keine flüssigen Kristalle. Durch Hinzufügung von *p*-Azoxyphenetol erscheint auf der Isobutyratseite ein Gebiet von metastabilen flüssigen Kristallen, welches bei Hinzufügung von mehr als 30 % Phenetol stabil wird. Die Umwandlung von zwei flüssig-kristallinischen Modifikationen ineinander, begleitet von bestimmten Farbenerscheinungen, wurde nicht wahrgenommen."

Die Mängel der Untersuchungsmethode sind jedenfalls nicht der einzige Grund, dass die Existenz zweier flüssig-kristallinischer Modifikationen nicht erkannt werden konnte, ein anderer Grund liegt in dem vermuteten Widerspruch gegen die Phasenlehre, denn S. 709 wird gesagt: „Die Cholesterylkörper sollten nach Lehmann eine Polymorphie in dem flüssigen Zustande zeigen. Er bestimmt die Aufeinanderfolge der verschiedenen flüssig-kristallinischen Modifikationen bei isolierten Kristallindividuen und benutzte dabei immer ein Lösungsmittel[1]). Meistens soll der Anfang der Umwandlung der Modifikation I in II sich zeigen durch das Auftreten des violettblauen Farbenschimmers. Die Ursache desselben soll die Auflösung der Modifikation I in II sein! Je mehr man sich bei der Abkühlung der Umwandlungstemperatur nähert, je grösser wird, wie Lehmann behauptet, der Gehalt dieser flüssigen Mischkristalle der beiden Modifikationen an Modifikation II, bis diese letztere auskristallisiert. Die Umwandlungstemperatur wäre auf diese Weise identisch mit der Sättigungstemperatur. Mit Rücksicht auf

[1]) Dies geschah nur bei Erzeugung isolierter Kristallindividuen. O. L.

die Phasenlehre ist aber nur möglich, dass unterhalb der Umwandlungstemperatur die Modifikation II, oberhalb dieser die Modifikation I besteht, während bei der Umwandlungstemperatur selber Modifikation II sich ganz in I umwandelt, wenn Wärme zugeführt wird."

Weshalb ein solcher Widerspruch gegen die Phasenlehre bestehen soll, wird nicht gesagt, offenbar handelt es sich auch hier um eine Verwechslung von Phasenlehre und van der Waalsscher Kontinuitäts-(Identitäts)theorie; denn allerdings ist nach dieser Theorie eine Lösung der Modifikation II in I unmöglich, da ein Unterschied der Moleküle nicht besteht, die Verschiedenheit vielmehr lediglich in der Art der Aggregation, in den Symmetrieverhältnissen des Raumgitters, zu welchem sie vereinigt sind, beruht, welches natürlich in der Lösung nicht mehr existiert. Auffällig ist auch, weshalb gar nicht erwähnt wird, dass ich die beiden flüssig-kristallinischen Modifikationen zuerst bei Cholesterylkaprinat gefunden habe, und weshalb nicht dieses (zum Studium am besten geeignete) Präparat[1]) bei der Untersuchung benutzt wurde.

R. Schenck[2]), welcher auf Grund des Avogadroschen (bzw. Eötvösschen) Gesetzes bewiesen zu haben glaubt, dass (wenigstens in gewissen Fällen) die Moleküle im isotrop-flüssigen und im kristallinisch-flüssigen Zustand identisch sind[3]), äussert sich:

„Lehmann vermutet also, dass in polymorphen Modifikationen die Moleküle selbst ungleich beschaffen seien", so dass also polymorphe Modifikationen Mischkristalle bilden, und die festen Modifikationen in der (oder den) flüssigen sich auflösen können, was nach der herrschenden Kontinuitätshypothese absolut unmöglich ist. „Der Prozess der Erstarrung", sagt er, „ist nach meiner Auffassung nichts anderes als die Kristallisation der festen Modifikation aus ihrer Lösung in der Schmelze, ebenso ist die Kondensation eines Dampfes aufzufassen als die Ausscheidung der Flüssigkeit aus ihrer Lösung im Gase" usw. Mit diesen weitgehenden Schlüssen vermögen wir uns nicht ohne weiteres zu befreunden... Bei den Metallen, die nach allem[4]) auch im festen

---

[1]) Siehe auch O. Lehmann, die scheinbar lebenden Kristalle, Esslingen a. N. J. F. Schreiber, S. 48—52, 1907; Physikal. Zeitschr. **10**, 557—559, § 20, 28, 30, 31, 32 (1909) und Das Kristallisationsmikroskop, Braunschweig 1910.

[2]) R. Schenck, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **6**, 635 (1910).

[3]) Siehe R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig W. Engelmann 1905, S. 112: „Die Beobachtungen führen zu dem Resultat, dass die Verschiedenheit der anisotropen und der isotropen Flüssigkeiten nicht in einer verschiedenen Molekulargrösse ihren Grund hat."

[4]) Vgl. aber dazu meine Ausführungen in der Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 368 (1910): „Für lockere chemische Verbindungen gelten die beiden Prämissen,

Zustande einatomige Moleküle besitzen, ist die Polymorphie ja keine Seltenheit... Wie soll man sich aber chemische Differenzen einatomiger Moleküle vorstellen? Auch die Beobachtungen an den zweiphasigen dimorphen anisotropen Lösungen des Cholesterylkaprinats brauchen durchaus nicht so gedeutet zu werden, wie Herr Lehmann es tut... Es besteht kein Hinderungsgrund für die Annahme, dass eine Umlagerung in ein anderes Raumgitter erfolgt unter dem Einfluss des gelösten Zusatzes[1]), dessen Verteilungsverhältnis zwischen den beiden kristallinischflüssigen Phasen sich mit der Temperatur verschiebt."

Der Umstand, dass von mir nachgewiesen wurde, dass ein solcher Zusatz lediglich die Raumgitteranordnung stört, speziell bei festen Kristallen Krümmung und Verzweigung, Bildung von Sphärokristallen, Reduktion der Wachstumsgeschwindigkeit und der Grösse der Individuen und schliesslich Übergang in eine amorphe Masse bedingt, welche überhaupt nicht mehr wachsen kann, wird nicht berücksichtigt. Ebenso wenig findet sich ein Hinweis auf meine Entdeckung der Kristalltropfen, in welchen die Moleküle radial oder konzentrisch um eine Achse gruppiert sein müssen (wie die Verteilung der Auslöschungsrichtungen usw. beweist), bei welchen aber selbst an solchen Stellen grösster Störung der Raumgitteranordnung (in welcher alle Punkte und alle parallelen Richtungen äquivalent sein sollen) nicht die geringste Änderung der physikalischen Eigenschaften, z. B. der Löslichkeit zu beobachten ist, und der Thermodynamik gemäss vorhanden sein kann. Gerade aus dieser Entdeckung folgt aber in Übereinstimmung mit meinen frühern, auf andern Wegen gewonnenen Ergebnissen ganz direkt (keineswegs wie Schenck meint, auf Grund von Analogie), dass eine Änderung des Raumgitters allein, ohne gleichzeitige Änderung der Moleküle selbst, nicht in Frage kommen kann, da die Eigenschaften der beiden flüssigkristallinischen Modifikationen, insbesondere die Löslichkeit, bedeutende Unterschiede aufweisen, die eine Aufzehrung der einen durch die andere unter Vermittlung des Lösungsmittels ermöglichten[2]).

Bezüglich der Entdeckung der Dimorphie im flüssig-kristallinischen Zustande schreibt R. Schenck (a. a. O. S. 595, ähnlich auch S. 608):

---

aus welchen die Avogadrosche Regel abgeleitet wird, nicht, diese selbst verliert also ihre Gültigkeit, natürlich nur für den Fall solcher lockerer Verbindungen." Alle Molekulargewichtsbestimmungen beruhen aber auf dieser Regel. O. L.

[1]) Derselbe ist ganz unnötig, er dient nur zur Analyse der Form. O. L.

[2]) Siehe über den Zusammenhang dieser Erscheinung mit Löslichkeitsunterschieden: O. Lehmann, Molekularphysik I, 627, 636, 662 (1888), und Flüssige Kristalle, Leipzig, W. Engelmann, 1904, 158, 195.

„Den ersten Fall der Dimorphie im flüssigen Zustande konstatierte F. M. Jaeger am Cholesterinkaprinat, welches daraufhin von O. Lehmann einer genauern Untersuchung unterworfen wurde.“

Diese Behauptung enthält eine ähnliche Verdrehung einer historischen Tatsache wie die Behauptung D. Vorländers, die Entdeckung der flüssigen Kristalle sei auf die Untersuchungen Fr. Reinitzers zurückzuführen[1]), in bezug auf welche ich mich veranlasst sah, folgendes zu erwidern (Ann. d. Phys. **25**, 857).

„Ich selbst habe sie [die Cholesterylpräparate, welche mir Fr. Reinitzer in Prag (jetzt in Graz) am 14. III. 1888 zugesandt hatte[2])], mehrfach in Aachen, Dresden und Karlsruhe demonstriert, indes kam niemand auf den Gedanken, dass hier fliessende Kristalle vorlägen. Wie schwierig die hierzu durchaus notwendige Isolierung der einzelnen Kristallindividuen für den Ungeübten ist, kann man daraus erkennen, dass mir noch am 8. Februar 1906 Herr F. M. Jaeger in Zaandam, ein in subtilen Arbeiten sehr gewandter Beobachter, welchem auch ein Kristallisationsmikroskop neuester Konstruktion zur Verfügung stand, bei

---

[1]) Siehe D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart, F. Enke, 1908, S. 3, und D. Vorländer und H. Hauswald, Abh. d. K. Leop. Car. D. Akad. **90**, 111 (1909). O. Lehmann, Ann. d. Phys. [4] **25**, 852, **27**, 1099 (1908), und Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3774 (1908) (Bemerkungen zu den Abh. v. D. Vorländer und Ada Prins über flüssige Kristalle).

[2]) Das Begleitschreiben beginnt: „Ermutigt und angeregt durch Herrn Hofrat Dr. v. Zepharovich, Professor der Mineralogie an der hiesigen deutschen Universität, wage ich es, Euer Wohlgeboren anbei zwei Substanzen zu übersenden mit der Bitte, die physikalische Isomerie derselben gütigst etwas näher untersuchen zu wollen. Die beiden Substanzen (Cholesterylacetat und Benzoat) zeigen so auffallende und schöne Erscheinungen, dass ich hoffen darf, dass dieselben auch Euer Wohlgeboren in etwas erhöhtem Masse interessieren dürften.“ Von flüssigen Kristallen ist weder hier, noch in einem spätern Briefe oder einer Publikation von F. Reinitzer die Rede. Auf meine Anfrage, ob einer selbständigen Publikation der etwa von mir erzielten Resultate etwas entgegenstehe (d. h. ob etwa Reinitzer oder von Zepharovich selbst schon eine Erklärung der Erscheinungen gefunden hätten), schrieb mir Reinitzer am 10. IV. 1888: „Bezüglich der Veröffentlichung Ihrer Ergebnisse in einer eigenen Arbeit möchte ich nur bemerken, dass ich ja selbstverständlich in diese Angelegenheit nichts hineinzureden habe, weshalb ich mich jeder weitern Bemerkung enthalte.“ Eine erfolgreiche Untersuchung konnte Reinitzer übrigens schon deshalb nicht ausführen, weil ihm kein Kristallisationsmikroskop zur Verfügung stand. Er schrieb mir am 20. IV. 1888, als ich ihm empfahl, ein solches zu beschaffen: „Meinen besten Dank zunächst für die Zusendung Ihrer drei Abhandlungen über den Bau Ihrer Mikroskope. Sie haben mich im höchsten Grade interessiert, und ich werde jedenfalls trachten, für das hiesige Institut ein kleines Kristallisationsmikroskop anzuschaffen, da dasselbe insbesondere für chemische und physiologische Untersuchungen äusserst nützlich ist.“

der Untersuchung ganz ähnlich sich verhaltender Cholesterinverbindungen keinen Erfolg hatte und schliesslich mir die Präparate zur Untersuchung zusandte — höchst interessante Stoffe, bei welchen mir der Nachweis gelang, dass sie sogar in zwei flüssig-kristallinischen Modifikationen auftreten."

Diese Mitteilung steht in direktem Gegensatz zu der Angabe von R. Schenck, ich sehe mich daher genötigt, bezüglich der Geschichte der Entdeckung der Dimorphie flüssiger Kristalle noch Näheres mitzuteilen[1]).

Am 8. II. 1906 schrieb mir F. M. Jaeger: „Seit einiger Zeit bin ich beschäftigt mit der Synthese einer grössern Zahl von Cholesterylestern der Fettsäuren und habe dabei viele neue Repräsentanten der doppeltbrechenden Flüssigkeitsphasen gefunden. Ich werde meine Untersuchungen darüber später publizieren, besonders weil mir die Handhabung des Kristallisationsmikroskops von Voigt und Hochgesang[2]) noch keineswegs geläufig ist . . . Es ist schade, dass ich nicht Gelegenheit habe, bei Ihnen mal Ihre Arbeitsweise persönlich anzuschauen... So habe ich z. B. immer noch Mühe, diese „Kristalle" in gesonderten isolierten „Tropfen" (soll heissen Individuen, bzw. polyedrischen Tropfen, O. Lehmann) zu bekommen. Welche Vergrösserung soll man ungefähr dazu anwenden?"

Am 28. IV. 1906 schrieb F. M. Jaeger: „Hierbei habe ich das Vergnügen, Ihnen einige Proben der von mir hergestellten neuen Cholesterylester zu senden... Sie können Ihre Erfahrungen an diesen Präparaten, sobald sie wollen, publizieren. Ich beabsichtige mit diesen Estern etwas anderes als die Untersuchung der flüssigen Kristalle; auch fehlt es mir an der nötigen Übung mit dem Kristallisationsmikroskop zu hantieren, wie ich will . . . Möge die Untersuchung Ihnen recht schöne Resultate geben, und ich gelegentlich auch etwas von Ihnen vernehmen."

Als ich nach einigen Monaten Herrn Jaeger meinen Befund mitteilte, dass das Cholesterylkaprinat zwei flüssig-kristallinische Modifikationen besitze, somit eine ganz neue Erscheinung, Dimorphie im flüssigen Zustande, entdeckt worden sei[3]), schrieb er mir am 29. VIII.

[1]) Vermutet habe ich deren Existenz bereits 1904 [siehe Ann. d. Phys. [4] **16**, 164 (190)].

[2]) Das Mikroskop wird jetzt von Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. geliefert. Vgl. O. Lehmann, Das Kristallisationsmikroskop, Braunschweig 1910.

[3]) Ich erwähnte dies um dieselbe Zeit in einer Anmerkung in einer Abhandlung in der Physik. Zeitschr. **7**, 393 (1906) mit den Worten: „Das Cholesterylkaprinat von F. M. Jaeger scheint zwei enantiotrope fliessend-kristallinische Modifikationen zu besitzen." Die ausführliche Publikation erfolgte am 13. VII. in der Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 750 (1906) und in der Physik. Zeitschr. **7**, 579 (1906).

1906: „Obgleich ich Ihrer Beobachtung der zwei flüssigen Modifikationen der Cholesterylester sehr grossen Wert beilege, so möchte ich Ihnen hierbei doch meine von der Ihrigen verschiedene Interpretation mitteilen; ich hoffe, dass Sie mir solches nicht übelnehmen werden. Auch ich habe bei den mikroskopischen Beobachtungen nunmehr Strömungserscheinungen und Doppelbrechungsänderungen beobachten können, welche mir erst den Gedanken, welchen Sie mir mitteilten, von selbst aufdrängten. Aber nach einiger Überlegung kommt mir diese Interpretation als kaum wahrscheinlich vor. Ihre [1]) sowie die hier bei Roozeboom angestellten Versuche haben doch gelehrt, dass die anisotropflüssigen Phasen eine enorme Aufnahmefähigkeit für Fremdkörper und für ihresgleichen besitzen. Die Wahrnehmbarkeit zweier anisotroper Phasen würde, in Ihrem Lichte besehen, aber die beschränkte Mischbarkeit zweier chemisch so sehr wenig (wenn überhaupt?) verschiedener flüssiger Phasen bedeuten. Meine Interpretation ist diese, dass die anisotrop-flüssige Phase und die isotrop-flüssige Phase sich zueinander wie zwei beschränkt mischbare Flüssigkeitsschichten (z. B. Äther und Wasser) verhalten. Die beiden flüssigen Phasen enthalten dann nach Nernsts Verteilungssatz beide Komponenten, also sind sie beide doppelbrechend und nur in verschiedenem Grade, infolge des Vorherrschens der anisotropen oder der isotropen flüssigen Modifikation in jeder von ihnen [2]).

Schon zuvor, nämlich am 1. VIII. 1906, hatte mir B. Roozeboom folgenden Brief gesandt: „Herr Dr. Jaeger schreibt mir, dass Sie ihm bereits einige Mitteilungen über die von ihm bereiteten Cholesterylester in bezug auf ihre flüssigen Kristalle mitgeteilt haben. U. a. würde aus Ihrem Schreiben hervorgehen, dass einzelne davon zwei flüssig-kristallinische Formen aufweisen, die sich ineinander nur beschränkt lösen. Da ich nun mir vorgenommen hatte, dieselben sofort nach den Ferien in meinem Laboratorium auf ihre Phasenverhältnisse einzeln und in Gemengen zu untersuchen, so würden Sie mich verpflichten, wenn Sie die Güte haben wollten, mir etwas mehr von diesen Verhältnissen, denen Sie bereits auf der Spur sind, mitzuteilen . . . Speziell bin ich neugierig, ob Sie auch bereits makroskopisch die zwei flüssig-kristallinischen Modifikationen nebeneinander haben sehen können."

Am 20. VIII. 1906 schrieb sodann Roozeboom: „Vorläufige Durch-

[1]) Vermutlich handelt es sich um missverständliche Auffassung einer Stelle meiner Arbeiten. Vgl. O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **11**, 44 (1910).

[2]) Es folgt noch die Bemerkung, seine Abhandlung über die Sache befinde sich bereits im Druck, und er werde ein Exemplar auch an Herrn Vorländer senden.

musterung Ihrer Angaben hat mich sehen lassen, dass das Problem je länger, je anregender wird..... Wenn die verschiedenen Modifikationen wirklich als gesonderte Phasen auftreten — und nach Ihren Beschreibungen halte ich das nicht für unmöglich —, dann werden die Gemische mit Paraazoxyphenetol Erscheinungen bieten, die ich von meinem Standpunkte aus bis jetzt vergeblich gesucht habe..... Aber die Frage, ob es besondere und einheitliche Phasen sind, steht jedenfalls nicht fest[1]), und es wäre sehr erwünscht, wenn ich dafür durch erneute Untersuchung auch meinerseits eine Antwort bekäme. Da sie wohl darin Recht haben, dass alle Erscheinungen bei den flüssigen Kristallen aufs innigste mit unsern Auffassungen über die Aggregatzustände zusammenhängen....“

Am 21. IX. 1906 schrieb mir Roozeboom: „Ich finde jetzt folgendes: Verflüssigung der Kristalle zwischen 78·0 und 82·0°, Schmelzpunkt also jedenfalls nicht niedriger als 82·0. Klärungspunkt 88·4 bis 89·0. Wird umgekehrt abgekühlt und bleibt die Kristallisation aus, was ziemlich leicht geschieht, dann tritt bei 77·4° etwa die Umwandlung in die zweite Art flüssige Kristalle ein, welche sich durch die starke Farbenänderung leicht beobachten lässt. Sie hatten also in ihrem letzten Berichte ganz recht, dass diese zweite Form nur metastabil auftreten kann. Ich bin jetzt damit beschäftigt, das Kaprinat und andere Ester in Gemischen mit Paraazoxyphenetol untersuchen zu lassen...“

Inzwischen war F. M. Jaeger zu der Ansicht gekommen, die (schon von Reinitzer u. a. beobachteten) Farbenerscheinungen hätten mit dem Auftreten der flüssigen Kristalle überhaupt nichts zu tun. Er schrieb mir am 8. IX. 1906: „Ich habe jüngst bei einigen Phytosteryl-Derivaten einige interessante Farbenerscheinungen entdeckt, welche genau jenen der Cholesterylester ähnlich sind, welche aber nicht durch die flüssig-anis. Phasen dieser Substanzen hervorgebracht werden, sondern durch eine eigentümliche Struktur der festen Phase“[2]).

Schliesslich verfällt Jaeger gar in Zweifel, ob flüssige Kristalle überhaupt existieren, denn er schreibt Mitte Januar 1907 unter Bezug-

[1]) Warum? wird nicht angegeben. Gemeint ist wohl der Einwand Jaegers. O. L.

[2]) Diese wesentlich schwächern Farben mögen physikalisch ähnliche Ursache haben. Natürlich beweist dies nichts gegen mein Ergebnis, dass die Reinitzerschen Farben, die ich bereits 1888 „Zirkularpolarisationsfarben“ nannte [F. Reinitzer, Ann. d. Phys. [4] **27**, 219 (1908)], durch Mischung der beiden flüssig-kristallinischen Modifikationen bedingt sind, nämlich durch Reflexion des einen durch schraubenförmige Übereinanderschichtung der Moleküle bedingten zirkularpolarisierten Strahles an äquidistanten Schichten wechselnder Zusammensetzung wie an Zenkerschen Blättchen (siehe O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 1910).

nahme auf den von W. Nernst erhobenen Einwand bezüglich der Erklärung der Trübung bei flüssig-kristallinischen Stoffen: „Nein wirklich, die Sache ist mir noch ganz so rätselhaft wie vorher, und ich kann auch in Ihrer Auffassung keine Verdeutlichung des Phänomens finden.“

Die irrige Meinung, F. M. Jaeger sei als Entdecker der Dimorphie flüssiger Kristalle zu betrachten, und ich hätte lediglich seine Entdeckung weiter ausgearbeitet, wie R. Schenck behauptet, beruht wohl auf einer unklaren Äusserung Jaegers [in dieser Zeitschr. **56**, 751 (1906)].

W. Nernst[1]) sagt bezüglich der Existenz flüssiger Kristalle: „Aufklärung kann offenbar nur von einer quantitativen Untersuchung erhofft werden.“ Welcher Art diese Aufklärung ist, zeigt am besten die Arbeit von Ada Prins, welche unter den denkbar günstigsten Umständen unter bester Anleitung ausgeführt ist. Meiner Ansicht nach kann die Häufung von theoretisch unrichtig gedeutetem Zahlenmaterial wohl zur Verwirrung, nicht aber zur Aufklärung der Erscheinungen beitragen.

Wer über die Zustandsveränderungen von Kristallen arbeiten will, muss vor allem mit der Untersuchung der geometrischen und physikalischen, namentlich der optischen Erscheinungen vertraut sein und diese Eigenschaften der Kristalle berücksichtigen. Lezteres ist bei den gewöhnlichen makroskopischen Untersuchungsmethoden der Chemiker nicht möglich. Wer beispielsweise einen Schmelzpunkt bestimmt, sieht wohl eine mehr oder minder durchscheinende Masse sich klären oder fliessen, er ist aber nicht imstande, die Form und die Eigenschaften der schmelzenden Kristalle zu prüfen und sich zu überzeugen, ob es wirklich diejenigen Kristalle sind, welche er vermutet, oder eine andere Modifikation. Ebenso lehrt das Freiwerden latenter Wärme bei der Abkühlung oder die Feststellung der Volumenänderungen mittels des Dilatometers zunächst nichts zuverlässiges darüber, welche polymorphen Umwandlungen oder chemischen Änderungen eingetreten sind. Man muss, um hierüber Klarheit zu erhalten, die Vorgänge mittels des Mikroskops beobachten.

Meist genügt die gewöhnliche Form des Kristallisationsmikroskopes, da zur Erkenntnis, ob überhaupt Kristalle einer bestimmten Modifikation auftreten, unnötig ist, zu wissen, bei welcher Temperatur dies geschieht. Die Entdeckung der flüssigen Kristalle des Ammoniumoleats, der ersten, welche überhaupt bezüglich ihrer Form oder ihres Verhaltens untersucht wurden, erfolgte ohne jede Beobachtung von Temperaturen. In manchen Fällen ist aber zur exakten Beschreibung genaue

---

[1]) Theoretische Chemie, 6. Aufl., Stuttgart 1909, S. 637.

Temperaturmessung erwünscht. Zu derartigen Versuchen verwandte ich bereits 1876 ein Mikroskop, dessen sehr leicht gehaltener Objekttisch samt Präparat und (Metall-)Spiegel in ein grösseres als Ölbad dienendes Becherglas mit Rührvorrichtung eingesenkt war[1]). Später verbesserte ich die Apparatur durch Ersatz des Rührers durch eine Zentrifugalpumpe mit Motorbetrieb[2]).

Gegenüber der einfachern Anordnung hatte diese aber den Nachteil, dass die Substanz in einem Kapillarrohr untergebracht werden musste. Neuerdings habe ich deshalb den Apparat abermals abgeändert, so dass grosse Objektträger von 3 cm Durchmesser benutzt und das Präparat wie auf einem gewöhnlichen Mikroskop während der Beobachtung hin und her geschoben und auch herausgenommen und durch ein anderes ersetzt werden kann. Die Genauigkeit der Temperaturmessungen entspricht nichtsdestoweniger der der Schmelzpunktsbestimmungen der Chemiker. Man kann dabei, was namentlich bei Untersuchung von Mischungen sehr wesentlich ist, stets kontrollieren, ob es sich um homogene oder heterogene Präparate handelt, auch kann man verschiedenartige Mischungsverhältnisse unter ganz denselben Umständen auf dem gleichen Objektträger nebeneinander untersuchen.

Die Beschreibung des Apparates, welcher zur Ermittlung von Zustandskurven grosse Bequemlichkeiten bietet und im Verhältnis zu makroskopischen Beobachtungsmethoden weit rascheres und sicheres Arbeiten ermöglicht, ist in meiner Schrift „Das Kristallisationsmikroskop" (Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1910, S. 72) gegeben.

Ich habe denselben zunächst angewendet zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen und Sättigungstemperaturen bei Mischungen von Cholesterylkaprinat und Paraazoxyanisol, da, wie dargelegt, bei ersterer Substanz die Dimorphie der flüssigen Kristalle entdeckt wurde und am leichtesten zu beobachten ist, und die zweite gegenüber den Paraazoxyphenetol den Vorzug eines niedrigern Schmelzpunktes hat, was das Arbeiten erleichtert. Die Ergebnisse sind in der Figur graphisch dargestellt, in der Weise, dass die beobachteten Temperaturpunkte einfach durch gerade Linien verbunden wurden. Ein Vergleich des Diagramms mit den von Ada Prins festgestellten, allerdings auf andere Substanzen bezüglichen, ergibt kaum eine Ähnlichkeit. Vor allem enthält es auch Kurven, welche sich auf die Umwandlung der einen flüssig-kristallinischen Modifikation in die andere beziehen, sodann endigen die Kurven im allgemeinen mindestens auf der einen

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 106, Anmerk. 1 (1877).
[2]) O. Lehmann, Molekularphysik I, 151, Fig. 95 und 96 (1888).

Seite frei; die Kurven der an der einen und andern Substanz reicheren flüssigen Mischkristalle hängen nicht zusammen.

Betrachten wir die Kurven im einzelnen.

1. **Die Sättigungstemperatur der isotropen Schmelze in bezug auf festes Anisol.** Sie ist durch die oberste punktierte Linie dargestellt. Der unregelmässige Verlauf erklärt sich daraus, dass Sättigungstemperaturen unter dem Mikroskop deshalb schwierig zu bestimmen sind, weil die Flüssigkeit nicht umgerührt werden kann. Die Kurve wurde in der Weise bestimmt, dass man das Gemenge zunächst erstarren liess und nun wieder erwärmte, bis die letzten Reste der beim Erstarren entstandenen Anisolkriställchen in der isotropen Flüssigkeit sich eben lösten. Durch wiederholtes Andrücken des Deckglases gegen den Objektträger mittels einer Präpariernadel konnte die Flüssigkeit immerhin in erhebliche Strömung hin und her versetzt werden, und bei Aufwand von mehr Zeit und Geduld könnte der Verlauf der Kurve viel genauer festgestellt werden. Die Wiederausscheidung der Kristalle beim Abkühlen unter die Sättigungstemperatur kann natürlich nicht mehr beobachtet werden, wenn wirklich alle Fragmente von Kristallen verschwunden sind, da in Ermanglung von Kristallisationskernen Übersättigung eintritt, die vor der Umwandlung der Schmelze in die flüssig-kristallinische Modifikation nicht mehr verschwindet. Lässt man aber kleine Kristallisationskerne übrig, so ergibt sich als Temperatur der Rückumwandlung, d. h. als Kristallisationstemperatur, die bereits als Lösungstemperatur festgestellte, da schon eine sehr geringe Temperaturerniedrigung die sich lösenden, oder im Gleichgewicht mit der Lösung befindlichen Kriställchen veranlasst, wieder zu wachsen. Bei weniger als 10% lösten sich die Anisolkriställchen vor Entstehen der isotropen Schmelze auf.

2. **Die Sättigungstemperatur der isotropen Schmelze bezüglich der ellipsoidalen Kristalltropfen.** Beträgt der Prozentgehalt der isotropen Schmelze an Anisol mehr als 73, so scheiden sich bei der Abkühlung ebenso wie bei reinem Anisol Kristalltropfen aus, die aber nicht wie bei letztern kugelrund, sondern ellipsoidisch sind. Ferner erfolgt die Ausscheidung (und ebenso die Wiederauflösung beim Erwärmen) nicht bei einem bestimmten Temperaturpunkt, wie bei der reinen Substanz (134·3 bis 134·4°), sondern innerhalb eines mehr oder minder grossen Temperaturintervalls, da sich eben durch die Ausscheidung die Zusammensetzung der Lösung ändert. Der Beginn der Ausscheidung liegt merklich oder erheblich höher als das Ende derselben, die völlige Umwandlung der isotropen Schmelze in flüssig-

kristallinische Substanz. Die beobachteten Zahlenwerte der Temperaturen waren für einen Anisolgehalt von

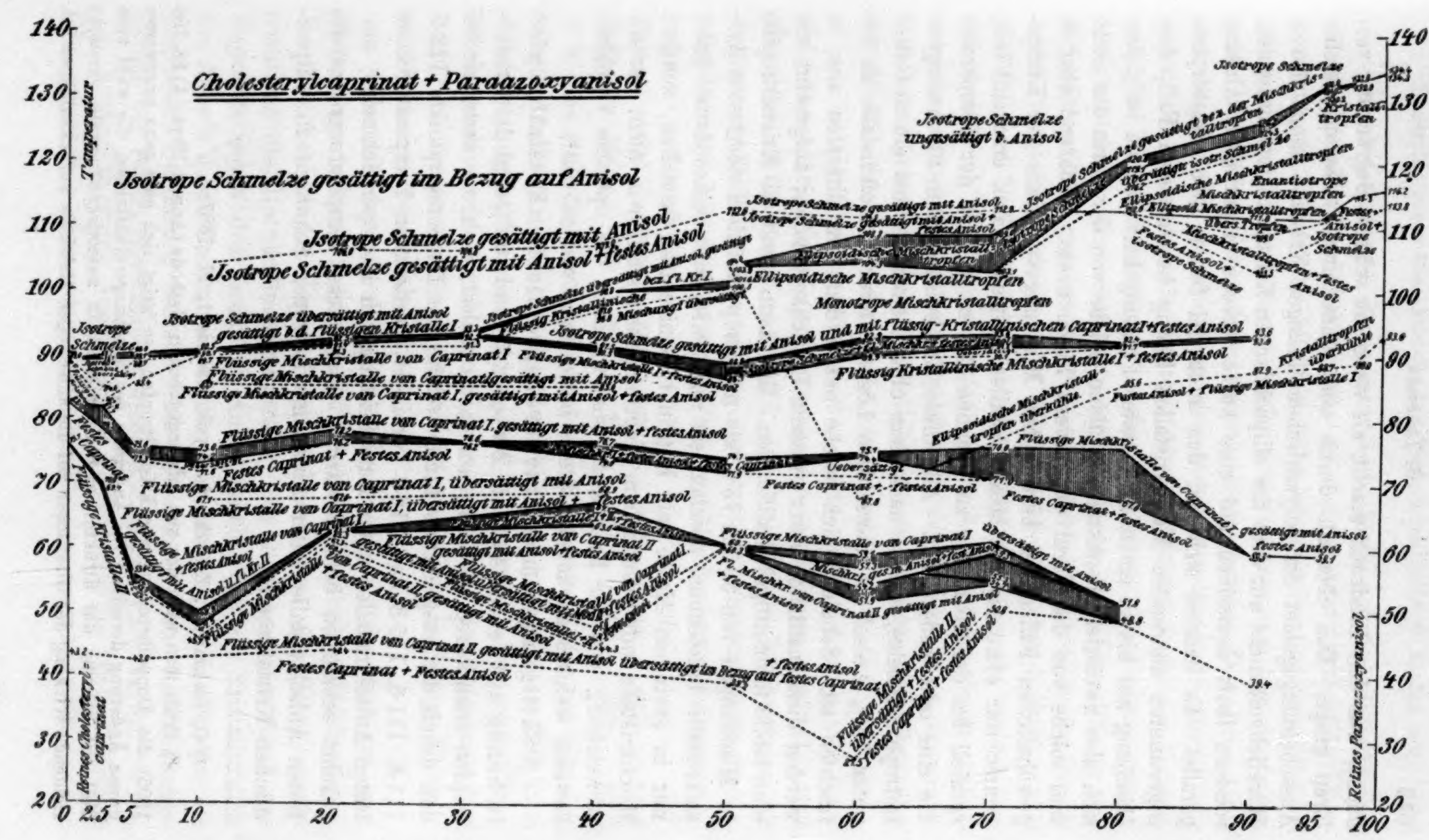
Prozent:	100	97·5	95	90	80	70	60	50
Beginn:	134·4	132·9	132·0	126·3	120·8	109·0	108·8	104·0
Ende:	134·3	132·8	131·6	124·5	119·1	103·1	104·3	103.9

An Stelle einer Kurve tritt somit eine Fläche, welche, um sie deutlicher hervortreten zu lassen, in der Figur schraffiert ist.

Bei Feststellung der Zahlenwerte muss natürlich darauf geachtet werden, dass die beiden Körper (Phasen), die isotrope Schmelze und die Kristalltropfen in Berührung sind, d. h., man darf die Kurven nicht bei sinkender Temperatur aufnehmen, sondern muss bei steigender Temperatur beobachten: a. wann sich die ersten Spuren isotroper Schmelze zeigen (dies ergibt die untere Grenze der schraffierten Fläche); b. wann die letzten Reste der Kristalltropfen verschwinden (dies ergibt die obere Grenze). Beobachtet man bei sinkender Temperatur ohne Anwesenheit von Kristallisationskernen, so tritt Übersättigung ein, die Kristalltropfen erscheinen erst bei erheblich niedrigerer Temperatur, die von den Umständen abhängig ist. Die grössten erzielten Übersättigungen sind durch die punktierte Kurve dargestellt, welche die Punkte 103·1, 116·2, 121·8, 130·2 und 132·8 miteinander verbindet.

Die schraffierte Umwandlungsfläche endigt bei einem Prozentgehalt von 50, d. h., man erhält Kristalltropfen durch Abkühlung der isotropen Schmelze bei fortgesetztem Zusatz von Kaprinat zu Anisol nur so lange, bis die Stoffe zu gleichen Gewichtsteilen gemischt sind.

Setzt man noch mehr Kaprinat zu, so scheiden sich zwar ebenfalls flüssige Kristalle ab, doch keine ellipsoidischen Kristalltropfen, sondern polyedrische flüssige Kristalle von der Form derjenigen des Kaprinats. Sie erscheinen bei dem Prozentgehalt 50 neben den Kristalltropfen, d. h. bei fortschreitender Abkühlung der isotropen Schmelze erscheinen bei 104·0° ellipsoidische Kristalltropfen, welche aber schon bei 103·9° aufhören zu wachsen und dann unverändert bleiben, bis bei 101·6° die Ausscheidung der polyedrischen flüssigen Kristalle I (d. h. der Mischkristalle der ersten flüssig-kristallinischen Modifikationen des Kaprinats) beginnt, welche bei 100·5° beendet ist unter Aufzehrung der gesamten isotropen Schmelze, sowie der Kristalltropfen. Die Kristalltropfen dienen dabei zunächst als Kristallisationskerne, d. h. die Ausscheidung der sehr kleinen und dünnen polyedrischen Kristalle, deren Brechungsquotient sich nur wenig von dem der isotropen Flüssigkeit unterscheidet (während der der Kristalltropfen erheblich grösser ist), beginnt an deren Ober-



Cholesterylcaprinat + Paraazoxyanisol
Jsotrope Schmelze gesättigt im Bezug auf Anisol
Jsotrope Schmelze gesättigt mit Anisol
Jsotrope Schmelze gesättigt mit Anisol + festes Anisol
Jsotrope Schmelze ungesättigt b. Anisol
Jsotrope Schmelze
Temperatur
Reines Cholesterylcaprinat
Reines Paraazoxyanisol
Ellipsoidische Mischkristalltropfen
Monotrope Mischkristalltropfen
Enantiotrope Mischkristalltropfen
Flüssige Mischkristalle von Caprinat I
Flüssig Kristallinische Mischkristalle I + festes Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat I, gesättigt mit Anisol + festes Anisol
Festes Caprinat + Festes Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat I, übersättigt mit Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat I, übersättigt mit Anisol + festes Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat II gesättigt mit Anisol + festes Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat I
Flüssige Mischkristalle von Caprinat II, gesättigt mit Anisol
Festes Caprinat
Flüssige Kristalle II
Flüssige Mischkristalle II übersättigt + festes Anisol
Festes Caprinat + festes Anisol
0
2.5
5
10
20
30
40
50
60
70
80
90
95
100
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140

fläche, was den Eindruck macht, als wenn die scharfe Begrenzung verloren ginge. Das ebenfalls durch eine schraffierte Fläche dargestellte Ausscheidungsgebiet der polyedrischen flüssigen Kristalle hängt also in Wirklichkeit nicht mit dem der ellipsoidischen Kristalltropfen zusammen, sondern läuft demselben auf eine kurze Strecke in geringem Abstand parallel. Es handelt sich um den auch bei festen nicht isomorphen sogenannten anormalen Mischkristallen häufig beobachteten Fall, dass Mischung nur bis zu einem bestimmten Prozentgehalt möglich ist[1]), dass sich also zweierlei Mischkristalle bilden, solche von der Form der einen und solche von der Form der andern Komponente. Während aber in gewöhnlichen Fällen bei bestimmtem Mischungsverhältnis der Komponenten nur eine Art von Mischkristallen auftreten kann, erscheint hier, speziell bei der Mischung zu gleichen Teilen, je nach der Temperatur die eine oder andere Art. Alle diese Ergebnisse gelten für homogene isotrope Schmelze, welche nach dem oben Bemerkten bei einem Gehalt unter 73% Anisol als übersättigte Lösung fester Anisolkristalle zu betrachten ist. Scheiden sich solche neben den Kristalltropfen aus, so werden diese natürlich ihrer grössern Löslichkeit halber aufgezehrt wie eine labile (monotrope) Modifikation. Man kann somit die Kristalltropfen in Mischungen von 50 bis 73% als monotrop bezüglich der festen Anisolkristalle bezeichnen, obschon sie nicht, wie diese reines Anisol (oder nur in geringem Masse mit Kaprinat gemischtes) darstellen, sondern Mischkristalle mit erheblichem Kaprinatgehalt sind, wie nicht nur die Abweichung von der Kugelform, sondern auch das optische Verhalten beweist, welches an anderer Stelle besprochen werden soll[2]).

3. Sättigungstemperatur der ellipsoidischen Kristalltropfen in bezug auf festes Anisol. Zwischen 73 und 100% sind die Kristalltropfen enantiotrop in bezug auf festes Anisol, d. h. sie erstarren bei den durch die ausgezogene Linie, welche die Temperaturpunkte 112·6, 111·8, 111·6, 115·3 und 116·2 verbindet, bestimmten Temperaturen zu festen Anisolkristallen unter Ausscheidung von isotroper Schmelze; umgekehrt schmelzen beim Erwärmen über diese Temperaturgrenze die festen Anisolkristalle unter Aufnahme isotroper Schmelze zu ellipsoidischen Kristalltropfen.

---

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 17 (1887).

[2]) Prüft man nach der von mir angegebenen Methode (Ann. d. Phys. [4] 18, 796 1905) die Doppelbrechung der Kristalltropfen, so zeigt sich eine ganz unerwartet grosse Änderung derselben bei Änderung des Mischungsverhältnisses, die wohl zum Teil auf Störung der Struktur und die hiermit in zusammenhängende verstärkt richtende Wirkung der Glasflächen auf die anisotropen Moleküle zurückzuführen ist.

Sind bei sinkender Temperatur keine Reste von Anisolkriställchen, die als Kristallisationskerne dienen, vorhanden, so tritt naturgemäss Übersättigung ein. Die von 112·6 bei 80% ausgehenden und bei 113·8 bei 100% endigenden punktierten Linien entsprechen einem Ausscheidungsgebiet im Falle solcher Überkühlung, wobei wieder die obere Linie den Beginn der Ausscheidung der festen Anisolkristalle angibt, die untere das Ende, d. h. das Verschwinden der letzten Reste von Kristalltropfen. Diese Überkühlung ist aber keineswegs die denkbar grösste. Die tatsächlich beobachtete äusserste Grenze der Überkühlung der Kristalltropfen ist gegeben durch die punktierte Linie, welche die Punkte 103·9 (50%), 67·8 (60%), 85·6 (80%), 87·9 (90%), 88·7 (95%), 89·0 (97·5%) und 93·6 (100%) verbindet. Während aber im vorigen Fall bei Aufhebung der Übersättigung durch Ausscheidung fester Anisolkristalle isotroper Schmelze übrig blieb, ist der Rest in diesem äussersten Fall kristallinische Schmelze, bestehend aus flüssigen Mischkristallen der Modifikation I des Kaprinats mit Anisol.

4. Sättigungstemperatur der isotropen in bezug auf Anisol übersättigten Kaprinatschmelze in bezug auf flüssige Mischkristalle von Kaprinat I. Die festgestellten Temperaturen für Beginn und Ende der Umwandlung der isotropen Schmelze in die flüssig-kristallinische Modifikation I sind bei den Mischungsverhältnissen:

%	0	2·5	5	10	20	30	40	50
Beginn	89·0	89·7	90·0	90·5	92·5	93·3	98·8	101·6
Ende	89·0	89·1	89·1	90·1	91·4	92·5	98·8	100·5

d. h. dies sind die Werte bei steigender Temperatur (oder bei fallender, falls Kristallisationskerne vorhanden sind). Im gegenteiligen Fall kann Übersättigung beobachtet werden, wie die unterhalb der schraffierten Fläche verlaufenden punktierten Linien andeuten. Im äussersten Fall betrug die Temperatur des Beginnes der Umwandlung in flüssige Kristalle 84·6°, sie war beendet bei 82·4°.

Innerhalb der schraffierten Fläche besteht die Substanz aus zwei Phasen, aus isotroper Schmelze und flüssig-kristallinischer Modifikation I.

Der Verlauf der Kurven lässt erkennen, dass der Schmelzpunkt (richtiger die Umwandlungstemperatur) der flüssigen Kristalle I des Kaprinats durch den Zusatz an Anisol erhöht, der der Kristalltropfen des Anisols durch Zusatz von Kaprinat erniedrigt wird, derart, dass die graphische Darstellung beinahe eine die Schmelz-, bzw. Umwandlungspunkte der reinen Substanzen verbindende gerade Linie ergibt.

Anfänglich wurde gesagt, dass die Beobachtung des kontinuierlichen Überganges von Erstarrung der Schmelze des Ammoniumnitrates zur

Kristallisation aus gesättigter Lösung, in Verbindung mit der andern, bei Untersuchung chemischer Niederschläge gemachten Beobachtung, dass Kristallbildung Löslichkeit der Substanz voraussetzt, mich zuerst veranlasst hätten, Verwandtschaft des Wesens beider Erscheinungen anzunehmen, d. h. die Erstarrung als Kristallisation der in der flüssigen Modifikation gelösten festen Modifikation bei Eintritt der Sättigung zu betrachten. Derartige Lösung ist natürlich nur möglich, wenn die Moleküle beider Modifikationen verschieden sind entgegen der herrschenden Kontinuitäts-(Identitäts-)theorie der Aggregatzustände. Die vorliegenden Mischungen, bei welchen der Erstarrungs-(Umwandlungs-)punkt der isotropen Schmelze in die anisotrope durch stetige Vergrösserung des fremden Zusatzes in jede beliebige Sättigungstemperatur durchaus kontinuierlich übergeführt werden kann, bestätigte die dargelegte (nunmehr schon bald 35 Jahre alte) Schlussfolgerung aufs beste. Es erscheint hier geradezu ausgeschlossen, die Kristallisation beim Erstarrungs- (richtiger Umwandlungs-)prozess als einen von der Kristallisation aus Lösungen wesentlich verschiedenen Vorgang zu betrachten.

5. Sättigungstemperatur der flüssig-kristallinischen Modifikation I in bezug auf festes Anisol. Im vorigen Falle wurde angenommen, es habe die durch die oberste punktierte Linie angedeutete Ausscheidung fester Anisolkristalle aus der isotropen Schmelze nicht stattgefunden, die Schmelze habe sich vielmehr im übersättigten Zustande in die flüssig-kristallinische Modifikation I umgewandelt. Da bei der Umwandlung Ausscheidung von Anisol nicht stattfindet, besteht das Produkt aus Mischkristallen von Kaprinat und Anisol und kann als kristallinische Lösung des Anisols in flüssig-kristallinischem Kaprinat I bezeichnet werden. Man kann nun fragen, ist diese Lösung ebenfalls übersättigt in bezug auf Anisol wie die isotrope Schmelze, aus welcher sie entstanden ist, oder eben gesättigt oder ungesättigt?

Stellt man sie durch Erhitzen der erstarrten Masse her, so kann man leicht erzielen, dass vereinzelte Reste von Anisolkristallen darin verstreut sind. Erwärmt man, so lösen sich dieselben in der flüssig-kristallinischen Masse auf; kühlt man ab, so wachsen sie wieder genau wie in einer isotropen Lösung. Eine kristallinische Flüssigkeit verhält sich somit als Lösungsmittel ganz wie eine gewöhnliche. Beispielsweise wurden solche Sättigungspunkte gefunden zu 85·1° bei 10% Anisolgehalt und zu 85·0° bei 40%. Die die beiden Punkte verbindende punktierte Linie in der Figur stellt also eine Sättigungskurve dar, die aber ganz ohne Bedeutung ist, da dabei nicht darauf geachtet wurde, ob bei den betreffenden Temperaturen gerade die letzten Reste der

Anisolkristalle verschwanden, bzw. die ersten Kriställchen sich bildeten. Sind bereits grosse Anisolkristalle in erheblicher Menge ausgeschieden, so ist eben die Lösung nicht mehr in dem vorausgesetzten ursprünglichen Zustand. Wäre dies der Fall, so würde das Einbringen eines Anisolkriställchens plötzliche Kristallisation (des Anisols) veranlassen, wie bei einer gewöhnlichen Lösung. Auch die kristallinische Lösung, welche aus der isotropen übersättigten Lösung entstanden ist, ist somit übersättigt. Die Übersättigung kann sehr weit getrieben werden, bis zu der untern punktierten geraden Linie, welche die Punkte 67·1° (10%), 67·6 (20%) und 68·9 (40%) verbindet. Bei Abkühlung unterhalb diese Linie zerfallen somit die übersättigten Mischkristalle stets von selbst in gesättigte flüssige Mischkristalle und festes Anisol.

6. Sättigungstemperatur der in bezug auf Anisol gesättigten isotropen Schmelze in bezug auf flüssig-kristallinisches Kaprinat I. Hat die isotrope Schmelze bei der Abkühlung (an der obersten punktierten Linie oder später) festes Anisol ausgeschieden, ist sie also gesättigt, nicht mehr übersättigt in bezug auf dieses, so erfolgt die Umwandlung in die flüssig-kristallinische Modifikation I bei erheblich niedrigerer Temperatur als im übersättigten Zustande. Bei Prozentgehalten bis 30 wurde die Differenz nicht beobachtet, von hier an aber machte sie sich deutlich bemerkbar, wie durch die Gabelung der schraffierten Fläche an den Punkten 93·3, 92·5 (30%) zum Ausdruck kommt. In dem untern Zweig besteht also die Substanz nicht wie in dem obern aus übersättigter isotroper Schmelze und flüssigen Kristallen I, sondern aus gesättigter isotroper Schmelze, flüssigen Kristallen I und festem Anisol. Die beobachteten Sättigungstemperaturen sind:

Prozent	40	50	60	70	80	90
Beginn	91·5	88·8	92·9	93·6	92·4	93·6
Ende	90·5	86·1	89·9	91·5	91·7	93·0

speziell bei steigender Temperatur. Bei fallender tritt bei Abwesenheit von Kristallisationskernen Übersättigung ein. Beispielsweise wurde bei 60% Anisol Unterkühlung bis 90° beobachtet.

7. Sättigungstemperatur des mit Anisol gesättigten flüssig-kristallinischen Kaprinats I in bezug auf festes Kaprinat. Bei fortgesetzter Abkühlung der Mischkristalle I tritt Erstarrung derselben zu festem Kaprinat ein unter Ausscheidung wohl des grössten Teiles von Anisol. Umgekehrt schmelzen die festen Kaprinatkristalle beim Erwärmen zu flüssigen Kristallen der Modifikation I unter gleichzeitiger Auflösung eines Teils des festen Anisols, welches in die flüssigen Kristalle eingeht, mit denselben Mischkristalle bildend. Die von dem Punkt

82·3 (0%) ausgehende schraffierte Fläche stellt diesen Erstarrungs- oder Schmelzprozess dar, die obere Grenze naturgemäss den Beginn der Kristallisation in festen Kristallen, bzw. die Beendigung ihrer Umwandlung in flüssige, die untere Grenze das Ende der Erstarrung oder den Beginn des Schmelzens zu flüssigen Kristallen. Innerhalb der schraffierten Fläche besteht die Substanz zum Teil aus flüssigen Mischkristallen I, zum Teil aus festen Kaprinatkristallen und zum Teil aus Anisolkristallen. Die bei steigender Temperatur beobachteten Sättigungspunkte sind:

Prozent	0	2·5	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
Beginn	82·3	81·7	75·6	75·0	78·2	76·6	76·7	74·1	75·1	76·0	75·9	59·3	59·1
Ende	82·3	78·3	73·3	74·2(?)	76·2	76·2	74·0	71·9	74·4	71·0	67·6	59·3	59·1

Bei Abwesenheit von Kristallisationskernen tritt bei sinkender Temperatur Übersättigung ein, wie die punktierten Linien andeuten, beispielsweise bei 10% bis 71·6, bei 60% bis 71·2; indes sind dies keineswegs die äussersten Grenzen der Übersättigung, diese sind vielmehr gegeben durch die unterste punktierte Linie (bis etwa 40°), wobei freilich zu bemerken ist, dass sich dabei die kristallinische Lösung der Modifikation I nicht unverändert erhält, sondern zuvor in Modifikation II übergeht[1]).

8. Sättigungstemperaturen der in bezug auf Anisol gesättigten flüssigen Mischkristalle der Modifikation I in bezug auf ebenfalls übersättigte flüssige Mischkristalle der Modifikation II. Bei reinem Kaprinat wandelt sich die überkühlte flüssigkristallinische Modifikation I bei 75·7° in die enantiotrope flüssigkristallinische Modifikation II um, welche beim Wiedererwärmen bei derselben Temperatur sich in die Modifikation I zurückverwandelt, falls nicht zuvor der Überkühlungszustand aufgehoben wird, d. h. Erstarrung zu festen Kristallen eintritt.

Der Eintritt der Umwandlung ist leicht zu beobachten. Da er sich ankündigt durch die bekannte Farbenerscheinung, besonders wenn die

[1]) Wäre es möglich, die Sättigungskurve für Lösung von festem Anisol in flüssig-kristallischem Kaprinat I zu konstruieren, so würde diese vermutlich gegen den Punkt 75·6 (5%) abfallen und dort mit der (gleichfalls der Erniedrigung des Gefrierpunktes durch den Anisolzusatz entsprechend abfallende) Erstarrungskurve der flüssigen Kristalle I zusammentreffen. Die schraffierte Fläche wäre dann ein horizontaler, auch nach links sich ausdehnender Flächenstreifen, welcher der Erstarrung des Eutektikums von Kaprinat und Anisol entspricht. Praktisch hat die Konstruktion dieser Kurve keinen Wert, da eine spontane Kristallisation des festen Anisols aus den flüssigen Mischkristallen nicht beobachtet werden kann. Ein Eutektikum existiert also nicht; immerhin ist der annähernd horizontale Verlauf des Flächenstreifens bemerkenswert.

Masse z. B. durch Andrücken des Deckglases gegen den Objektträger mit der Präpariernadel pseudoisotrop gemacht ist. Auch die Modifikation II wird in der Regel alsbald nach ihrer Bildung (aber ganz von selbst) pseudoisotrop, dennoch ist sie leicht von Modifikation I zu unterscheiden. Diese ist im pseudoisotropen Zustande von den „öligen Streifen" durchzogen, welche die Grenzen der einzelnen Individuen (richtiger pseudoisotropen Massen) darstellen, die wahrscheinlich deshalb nicht zu einer einzigen pseudoisotropen Masse zusammenfliessen, weil sich beim Übergange der isotropen Schmelze in die flüssigen Kristalle eine in ersterer enthaltene Verunreinigung, welche von den flüssigen Kristallen nicht aufgenommen wird, eine ölige Flüssigkeit, in den „öligen Streifen" absondert. An diesen Stellen ist deshalb mindestens auf einer Seite die flüssig-kristallinische Masse an der Berührung mit dem Glase gehindert, so dass sich die Molekülachsen dort nicht senkrecht zum Glase stellen, sondern parallel oder schräg, wie es die Oberflächenspannung bedingt. Bei Umwandlung in die Modifikation II zieht sich die ölige Flüssigkeit in einzelne Tropfen (richtiger unregelmässige, am Glase haftende Flecke) zusammen, welche natürlich ebenfalls das Pseudoisotropwerden der betreffenden Stellen hindern, so dass sie zwischen gekreuzten Nicols als leuchtende Inseln auf dunklem Grunde erscheinen.

Sehr auffällig ist die enorme Erniedrigung des Umwandlungs-, bzw. Sättigungspunktes bei nur geringem Zusatz von Anisol, welche durch den starken Abfall (um 28° für Steigerung des Zusatzes von 0 bis 10%) der Kurven für Beginn und Ende der Umwandlung, welche den schraffierten Flächenstreifen in der Figur einschliessen, sich kundgibt. Die beobachteten Sättigungstemperaturen sind folgende:

Prozent	0	2·5	5	10	20	40	50	60	70	80
Beginn	75·7	70·0	55·6	49·9	62·5	67·1	60·7	54·2	59·3	51·8
Ende	75·7	69·4	54·2	47·5	62·3	63·6	60·3	51·9	54·7	48·8

Bei sinkender Temperatur tritt ebenso wie in den vorbeschriebenen Fällen bei Abwesenheit von Kristallisationskernen Übersättigung ein, wie die untern punktierten Linien erkennen lassen. Beispielsweise war bei 40% Anisol der Beginn der Umwandlung von Modifikation I in II bei 47·8°, das Ende bei 44·3°. Innerhalb des Flächenstreifens besteht die Substanz natürlich zum Teil aus flüssigen Kristallen I, zum Teil aus flüssigen Kristallen II und zum Teil aus festem Anisol.

Ist die flüssig-kristallinische Modifikation I übersättigt mit Anisol, so liegen die Umwandlungstemperaturen höher. Beispielsweise wurde gefunden bei 60% Anisol Beginn der Umwandlung bei 59·1°, Ende

bei 57·3°, wie dies aus dem obern schraffierten Flächenstreifen zu ersehen.

Eigentlich sollte auch hier statt Umwandlungstemperatur Sättigungstemperatur gesagt werden. Man sieht, dass dieselben Betrachtungen, aus welchen oben geschlossen wurde, dass Kristallisation aus Schmelzen und Lösungen ihrem Wesen nach gleich sein müssen (weil stetige Übergänge bestehen), sich auf die Umwandlungstemperatur flüssig-kristallinischer Modifikationen übertragen lassen. Auch hier gibt es stetige Übergänge von der Umwandlungstemperatur der reinen Substanz zu den Sättigungstemperaturen kristallinischer Lösungen. Demgemäss ist auch ein solcher Umwandlungspunkt der reinen Substanz als Sättigungstemperatur aufzufassen, d. h. man muss annehmen, dass die auskristallisierende Modifikation in der andern gelöst ist, was nur dann einen Sinn hat, wenn die Moleküle beider verschieden sind[1]).

Wie bereits bemerkt, lässt sich die Umwandlung der einen Modifikation in die andere und die Rückumwandlung mit Leichtigkeit verfolgen, und bei der Langsamkeit der Temperaturänderung der grossen Ölmasse treten insbesondere die wurmförmigen Kristalle[2]) der Modifikation I (hochkantstehende Blättchen) in der pseudoisotropen Modifikation II ausserordentlich regelmässig und deutlich auf.

Das Wesen der Pseudoisotropie flüssiger Kristalle, welche Fr. Reinitzer und anfänglich (wegen Ähnlichkeit der Erscheinungen mit den bei Ammoniumoleat beobachteten[3]) mich selbst[4]), verleitete, die flüssigkristallinische Modifikation des Cholesterylbenzoats für einen Brei aus einer isotropen Flüssigkeit und darin suspendierter, leicht zerbröckelnder fester Kristalle zu halten, habe ich zuerst bei Ammoniumoleat richtig erkannt[5]). Zeitweise glaubte ich allerdings noch an wirkliche Isotropie, bedingt durch unregelmässige Lagerung der Moleküle infolge einer fremden Beimischung[6]), doch brachten insbesondere Versuche über künstliche Erzeugung von Pseudoisotropie durch Vermischung zweier Stoffe [z. B. von Anisaldazin und Methoxyzimtsäure[7]) und namentlich bei Mischung von Paraazoxyanisol und Paraazoxyzimtsäureäthylester[8])], wobei

---

[1]) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 380 1910 und oben S. 4.

[2]) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 755, Figg. 4 u. 5 (1906).

[3]) Molekularphysik I, S. 522 (1888) und Ann. d. Phys. **2**, 908 (1902) (Verschwinden des Dichroismus bei Pseudoisotropie).

[4]) Molekularphysik II, S. 588 (1889).

[5]) Wied. Ann. **56**, 786 Fig. 19 (1895).

[6]) Ann. d. Phys. [4] **2**, 689 (1900) und flüssige Kristalle, Leipzig 1904 S. 81.

[7]) Ann. d. Phys. [4] **16**, 164 (1905).

[8]) Ann. d. Phys. [4] **19**, 411 (1906).

ich willkürlich Kristalltropfen herstellen konnte, die zwischen gekreuzten Nicols bis auf den Randschwarz erschienen[1]), bald Aufklärung.

Ich erklärte nunmehr die Pseudoisotropie so, dass die anisotropen blättchen- oder stäbchenförmigen Moleküle durch die Adsorptionskraft des Glases parallel gerichtet werden, wodurch ihre optische Achse senkrecht zum Glase wird, da man bei Schrägrichtung derselben gegen die Lichtstrahlen, z. B. durch Drücken auf das Deckglas mittels einer Präpariernadel, oder Schräghalten des Präparates Aufhellung des Gesichtsfeldes erzielen konnte[2]).

D. Vorländer[3]) fand später ebenfalls Stoffe, welche in zwei flüssig-kristallinischen Modifikationen auftreten. Er schrieb mir darüber am 1. IX. 06: „Darunter befinden sich zwei Substanzen mit dreifachem Übergangspunkt, vier Phasen: isotrop-flüssig, dunkelkristallinisch-flüssig, hellkristallinisch-flüssig und kristallinisch-fest. Dunkelanisotrop und isotrop unterscheiden sich leicht durch Aufleuchten bei Druck.“ Diese Mitteilung hatte zu der irrtümlichen Auffassung[4]) Anlass gegeben, die beiden flüssig-kristallinischen Modifikationen seien durch ihre Farbe verschieden. Tatsächlich waren Vorländers „dunkle Kristalltropfen“ nichts anderes als meine „pseudoisotropen Kristalltropfen“, welche ich ihm bald darauf gelegentlich der Stuttgarter Naturforscherversammlung in natura bei Mischungen von Paraazoxyphenetol mit Paraazoxyzimtsäureäthylester demonstrieren konnte. Seit dieser Zeit bediente er sich ebenfalls der Bezeichnung pseudoisotrop. Ich sehe mich veranlasst, dies ausdrücklich hervorzuheben, da nach den Mitteilungen von Dorn und Lohmann[5]) Vorländer als Entdecker der Pseudoisotropie zu bezeichnen wäre. Es ist ihm allerdings, wie schon zuvor Fr. Wallerant[6]), in neuester Zeit in Verbindung mit H. Hauswaldt[7]) gelungen, durch

---

[1]) Vgl. auch O. Lehmann, Die scheinbar lebenden Kristalle. Esslingen 1907. S. 35, Fig. 49, und S. 36, Fig. 51; Verh. d. Karlsr. nat. Vereins [5] **19**, 121 (1906) und Physik. Zeitschr. **7**, 579, 726 (1906); **10**, 558, § 26 (1909).

[2]) Ann. d. Phys. [4] **12**, 319 (1903); [4] **19**, 408, 411 (1906).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 357 (1906).

[4]) O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 766 (1906).

[5]) Ann. d. Phys. **29**, 562 (1939).

[6]) Fr. Wallerant, [Compt. rend. **143**, 555 (1906); Rivista di Scienza **1**, 229 (1907)] publizierte bereits eine Photographie der Ringe im konvergenten Licht, speziell bei pseudoisotropen Ammoniumoleat. Ferner befassten sich damit P. Gaubert [Compt. rend. **145**, 722 (1907)] und E. Sommerfeldt [Physik. Zeitschr. **9**, 234 (1908)].

[7]) D. Vorländer und H. Hauswaldt, Abh. d. K. L. C. D. Acad. d. Naturf. Nova acta **90**, 107 (1909). Der verstorbene Kommerzienrat Dr. H. Hauswaldt war Spezialist in photogr. Aufnahme von isochromatischen Kurven und hat grosse Mittel darauf verwandt.

Beobachtung der Farbenringe im konvergenten Licht und Photographie derselben die Pseudoisotropie für diejenigen plausibler zu machen, welche mikroskopischen Versuchen zu misstrauen pflegen.

Das in der Figur dargestellte Diagramm lässt auch erkennen, in welcher Weise der Existenzbereich flüssig-kristallinischer Modifikationen durch fremde Beimischungen beeinflusst werden kann, was, wie ich gezeigt habe, insofern von grosser Wichtigkeit ist, als sich in manchen Fällen nur durch solche Zusätze labile flüssige Kristalle genügend stabil machen lassen, dass sie der Untersuchung zugänglich werden[1]. Beispielsweise lassen sich die Kristalltropfen des Anisols durch Zumischung von 40% Kaprinat bis auf 67·8° überkühlen, während bei reinem Anisol die Grenze der Überkühlung 93·6° beträgt. Die flüssigen Kristalle I des Caprinats sind bei Zumischung von 50% Anisol zu erhalten zwischen 101·6 und etwa 68·9°, während bei einer Substanz ihr Existenzbereich sich auf das Temperaturintervall 89·0 und 82·3° beschränkt. In manchen Fällen genügt schon passende Wahl eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Zusatzes eines Lösungsmittels, um die eine oder andere Modifikation der Beobachtung leichter zugänglich zu machen. Ada Prins[2] bemerkt hierzu: „Zu den verschiedenen Versuchen, welche dies bestätigen sollten, rechnete Lehmann ebenfalls diejenigen, wobei er Anilin und Amylalkohol hinzugefügt hatte, während er dieses Gemisch an einer andern Stelle als Lösungsmittel der reinen Kristallindividuen betrachtete.“ Ich habe im Gegenteil wiederholt ausdrücklich hervorgehoben, dass das Lösungsmittel durch Bildung von Mischkristallen auf die Stabilität einzuwirken vermag, insbesondere, dass man bei Kristallisation des Cholesterylbenzols aus Olivenöl nicht wie gewöhnlich Modifikation I, sondern Modifikation II erhält[3] usw.

Ada Prins bemerkt weiter: „Hiergegen muss ich behaupten, dass das Gemisch von Anilin und Amylalkohol in diesem Falle nicht nur als Lösungsmittel anzusehen ist, was Lehmann beim Studium von Kristallindividuen tat. Er hat damals also nicht mit den reinen gelösten Stoffen gearbeitet, sondern mit Gemischen, welche aus drei Komponenten bestanden.“

Da diese Versuche lediglich den Zweck hatten, den Unterschied der äussern Form der Kristalle I und II zu untersuchen, auf welche eine geringe Beimischung des Lösungsmittels ohne merklichen

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 750 (1906) und Ann. d. Phys. [4] **21**, 181 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 739 (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 763 (1906).

Einfluss ist, wie man durch stetige Änderung der Menge des Lösungsmittels erkennen kann, so soll wohl mit obiger Bemerkung gesagt sein, die Versuche könnten die Existenz der zweierlei flüssigen Kristalle nicht beweisen. Dann müsste aber angegeben werden, auf welche Weise sonst das Auftreten der beiden in ihrem Verhalten von den beiden Modifikationen I und II nicht zu unterscheidenden Kristallarten[1]), die sich ineinander umwandeln können, zu deuten wäre. Bezüglich der der Umwandlung (im pseudoisotropen Zustande) unmittelbar vorhergehenden Farbenerscheinung, welche ich durch Lösung der einen Modifikation in der andern zu erklären versucht habe, sagt Ada Prins (S. 707): „Ich glaube aber, dass man diesen Farbenerscheinungen keine chemische Bedeutung zuschreiben darf.“ Die Gründe, welche ich für meine Auffassung geltend gemacht habe, werden nicht beachtet! Neuerdings ist es mir gelungen, das Auftreten der Farben anscheinend völlig aufzuklären. Durch Versuche über Mischungen von Chloresterylchlorid und Metatolylcholesterylester, welche ich Hrn. E. Blümner verdanke, fand ich eine Erscheinung, die kurz als Wirkung von „Schwebungen der Homöotropie“ bezeichnet werden kann. Bei Mischung zweier verschiedener Arten von Molekülen wird nämlich bei Bildung pseudoisotroper Massen in den übereinanderliegenden Schichten bald annähernde Übereinstimmung der molekularen Richtkräfte eintreten, bald das Gegenteil, so dass sich in regelmässigen Abständen infolge des Selbstreinigungsvermögens[2]) Schichten von verschiedenem Mischungsverhältnis ausbilden, in welchem zudem die Moleküle schraubenartig verdreht angeordnet sind. Ein eintretender Lichtstrahl wird deshalb[3]) in zwei entgegengesetzt zirkularpolarisierte Strahlen L und R zerfallen[4]), von welchen der eine, etwa L, durch die Grenze gegen die nächste Schicht durchgeht, der andere R wegen zu grosser Verschiedenheit der Brechungsquotienten teilweise reflektiert wird, obschon die Grenze nicht scharf ist. Die an den aufeinanderfolgenden Schichten reflektierten Teile von L summieren sich wie bei der Entstehung der Schillerfarben bei Lippmanns Farbenphotographien und zwar infolge von Interferenz (man kann die Strahlen als Kombinationen von zwei linearpolarisierten auffassen) wie bei diesen nur für eine Farbe.

[1]) Siehe O. Lehmann, Die scheinbar lebenden Kristalle, S. 49, Fig. 86.

[2]) Derselbe, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 44 (1910).

[3]) Siehe O. Lehmann, Ref. betr. E. Mallard Theorie, Zeitschr. f. Krist. **6**, 612 (1882).

[4]) Bereits 1888 nannte ich die Farben „Zirkularpolarisationsfarben“, siehe Fr. Reinitzer, Ann. d. Phys. **27**, 219 (3. Zeile unten) (1908). Vgl. ferner Molekularphysik **2**, 589 (1889).

Bei Anwendung von weissem Licht wird deshalb monochromatisches L-Licht reflektiert, das komplementäre L-Licht geht durch und mischt sich mit dem durchgehenden weissen R-Licht. Natürlich kann man das reflektierte L-Licht mittels eines Viertelundulationsglimmerblatts in Verbindung mit einem Analysator auslöschen; ebenso das durchgehende, doch bleibt im letztern Fall das weisse R-Licht übrig. Löscht man letzteres aus, so bleibt das komplementäre R-Licht übrig und erscheint, weil nicht mehr mit Weiss gemischt, von höherer Sättigung. So erklären sich einfach die schönen Versuche von F. Giesel[1]).

Bezüglich der ellipsoidischen Misch- oder Schichtkristalltropfen findet sich bei Ada Prins a. a. O. S. 722 die Bemerkung: „Sie bilden, wie er (Lehmann) es nennt, ‚Schichtkristalle' von sehr eigenartiger Struktur, welche sich am besten erklären lassen durch das Vorhandensein von zwei Phasen." Eine solche Erklärung habe ich nicht gegeben, ich habe vielmehr gesagt, jede Lamelle eines derartigen Schichtkristalltropfens sei als ein Kristallindividuum aufzufassen, welches trotz der sonst als spontane Hemiotropie sich geltend machenden molekularen Richtkraft nicht mit den angrenzenden Individuen verschmilzt, eben weil die (nicht isomorphe) Beimischung eine Strukturstörung insbesondere an der Oberfläche der Lamelle hervorbringt, welche eine Verschmelzung nicht zulässt. Die gewöhnlichen Schichtkristalle bestehen allerdings aus zwei Phasen, die fraglichen Schichtkristalltropfen dagegen sind wohl auch inhomogene Kristalle, bestehen aber nur aus einer Phase. Kein Wunder, dass bei makroskopischer Untersuchung keine zwei Phasen gefunden werden konnten!

Man erkennt hieraus den wesentlichen Vorzug der mikroskopischen Methode, welche die Existenz solcher kompliziert zusammengesetzter Schichtkristalltropfen aufgedeckt hat, während die makroskopische Methode über die eigentümliche Struktur der Tropfen nichts lehrt.

Wenn Nernst, wie oben angegeben, sagt, dass augenscheinlich nur eine quantitative (makroskopische) Untersuchung Aufklärung bringen könne, so zeigt schon der Umstand, dass auf diesem Wege nicht einmal die bereits bekannten Erscheinungen sicher verfolgt werden können, geschweige, dass sie zur Entdeckung derselben hätte führen können, dass sich Nernst im Unrecht befindet!

Ein anderes Beispiel bilden die Versuche von R. Schenck und E. Bose über die Zähigkeit der flüssigen Kristalle, welche sogar eine äusserliche Ähnlichkeit der Änderung der Zähigkeit mit der Temperatur

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 192 (1910).

mit der bei Emulsionen ergeben haben[1]), insofern die Zähigkeit der flüssig-kristallinischen Masse mit steigender Temperatur erst ab- und dann in der Nähe der Umwandlungstemperatur in die isotrope Schmelze wieder zunimmt, worauf dann mit der Umwandlung selbst eine bedeutende plötzliche Zunahme erfolgt.

Auch diese quantitative Untersuchung würde somit für die Existenz flüssiger Kristalle nichts beweisen, am wenigsten hätte sie zur Entdeckung derselben führen können. Hierzu war eben erforderlich, die einzelnen Kristallindividuen bezüglich ihrer Form und ihres Verhaltens mittels des Kristallisationsmikroskops zu untersuchen. Nachdem auf solche Weise die Entdeckung erfolgt ist und die Richtungen, in welchen quantitative Untersuchungen zu genauerer Beschreibung dienlich sein können, erforscht sind, erfordert die Wissenschaft selbstverständlich auch quantitative Untersuchungen wie auf jedem andern Gebiete, da ihre Aufgabe darin besteht, alles Gesetzmässige in der Natur mit möglichster Präzision festzustellen und den Zusammenhang mit andern mit gleicher Genauigkeit festgestellten Gesetzmässigkeiten zu ergründen, behufs Vorausberechnung der Erscheinungen.

Beispielsweise würde sich auf Grund meiner mittels des Kristallisationsmikroskops erzielten Ergebnisse der eigentümliche Gang der Zähigkeit dadurch erklären lassen, dass in der Nähe der Umwandlungstemperatur in die isotrope Schmelze die flüssig-kristallinische Modifikation die isotrope in steigendem Masse gelöst erhält. Man könnte also vielleicht geradezu auf Grund der Zähigkeitsmessungen das Mischungsverhältnis beider Modifikationen ermitteln und prüfen, ob es den Regeln des chemischen Gleichgewichtes entspricht.

[1]) Siehe R. Schenck, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **6**, 616 (1910).

Karlsruhe, 18. April 1910.

Elektrizitätsleitung in Mischungen von Metallen und ihren Salzen.

Dritte Mitteilung[1]).

Von

A. H. W. Aten.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 10.)

Eine Frage, welche sich beim Studium der Elektrizitätsleitung in Metall-Salzgemischen sofort aufdrängt, ist diese: Wie verhalten sich bei Stromdurchgang die stofflichen Änderungen an der Anode und Kathode zu der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, mit andern Worten: Ist hier das Gesetz von Faraday erfüllt, oder welche Abweichungen treten hier auf?

Es leuchtet ein, dass, wenn bei den Metall—Salzgemischen eine gewisse metallische Leitfähigkeit besteht, das Gesetz von Faraday nicht erfüllt sein kann. Man wird finden, dass weniger Metall in Lösung geht, bzw. ausgeschieden wird, als dem Gesetze von Faraday entspricht, weil der Übergang von Elektronen aus der Salzphase in das Metall keine stofflichen Veränderungen mit sich bringt.

Aber auch wenn die Salzphase keine nennenswerte metallische Leitfähigkeit besitzt, wird das Gesetz von Faraday nicht erfüllt sein. Denn das bei Stromdurchgang an der Anode gebildete Salz löst ein Teil des Metalles der Anode, wodurch mehr Metall in Lösung geht, als dem Gesetze von Faraday entspricht.

An der Kathode wird in gleicher Weise zuviel Metall niedergeschlagen.

Es bestehen also zwei Ursachen, welche Abweichungen von dem Gesetze von Faraday verursachen. Die erstere ist abhängig von dem Verhältnisse der metallischen zu der elektrolytischen Leitfähigkeit, die zweite hängt unter mehr von der Beweglichkeit und Art der Ionen ab. Was die Art der Ionen anbetrifft, muss man darauf achten, dass nicht bloss einfache Kationen und Anionen anwesend sind, sondern wahr-

[1]) Vorige Mitteilungen, Zeitschr. f. physik. Chemie 66, 641 (1909).

scheinlich auch komplexe, und dass ausserdem die anwesenden Elektronen mit einer gewissen Anzahl Molekülen des Salzes verbunden sein können.

Es lässt sich demnach voraussehen, dass eine grosse Anzahl von Möglichkeiten zu berücksichtigen ist, und dass die Untersuchungen nach den Abweichungen von dem Gesetze von Faraday nicht zwischen allen diesen Möglichkeiten zu entscheiden gestatten werden.

In welcher Weise die oben genannten Grössen in die Gleichung, welche die Abweichungen von dem Gesetze von Faraday gibt, eintreten, lässt sich folgenderweise ableiten.

Diese Ableitung bezieht sich auf das System Kadmium und Kadmiumchlorid, das auch experimentell untersucht wurde.



Denken wir uns zwei koexistierende Phasen, 1 und 2. 1 sei die salzreichere „Salzphase", 2 die metallreichere „Metallphase". Beide enthalten eine gewisse Menge Kadmium und Kadmiumchlorid neben Kadmiumionen, Chlorionen und Elektronen.

Die Bruttozusammensetzung sei x Grammoleküle (Atome) Cd, $1-x$ Grammoleküle $CdCl_2$, und es werde die Konzentration der Kadmiumionen, Chlorionen und Elektronen — also die Anzahl Grammionen pro ccm — durch a, b, c dargestellt. Die absoluten Beweglichkeiten dieser Teilchen — also die Geschwindigkeit in cm pro Sek. bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro cm — seien u, v und w.

Wenn die Flüssigkeiten überall denselben Querschnitt von 1 qcm haben, so ist das Potentialgefälle in einer Phase konstant, dasselbe sei mit E bezeichnet. Wenn K die spezifische Leitfähigkeit ist, so wird die Stromstärke gegeben durch EK. Diese Grössen werden für die beiden Phasen durch die Indizes 1 und 2 unterschieden.

Es muss nun zwischen den genannten Grössen folgende Beziehung bestehen. Die Summe der positiven Ladungen pro ccm muss gleich derjenigen der negativen sein, also:

$$2a = b + c. \tag{1}$$

Die spezifische Leitfähigkeit ist gleich der Summe der Produkte von Ladung, Konzentration und Beweglichkeit der Ionen:

$$K = F(2au + bv + cw), \tag{2}$$

wo F ein Faraday, die Ladung eines einwertigen Grammions ist.

Senden wir nun einen Strom durch die Flüssigkeit von 2 nach 1, so wird dessen Stärke durch $i = EK$ dargestellt, und weil die Stromstärke in beiden Phasen denselben Wert hat, muss:

$$E_1 K_1 = E_2 K_2. \tag{3}$$

Machen wir jetzt eine vereinfachende Annahme, welche von der Wirklichkeit kaum abweichen dürfte, nämlich dass die Leitfähigkeit in der zweiten Phase ausschliesslich eine metallische ist, dass also der Elektrizitätstransport nur durch Elektronen bewirkt wird. Alsdann wird:

$$K_2 = F c_2 w_2, \tag{4}$$

während:

$$K_1 = F(2 a_1 u_1 + b_1 v_1 + c_1 w_1). \tag{5}$$

Es fragt sich jetzt, welche stofflichen Veränderungen bei Stromdurchgang an der Grenzfläche stattfinden, für den Fall, dass stets Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen herrscht. Pro Sekunde gelangen aus 1 an die Grenzfläche:

$$-E_1 a_1 u_1\, Cd^{\cdot\cdot}, \quad +E_1 b_1 v_1\, Cl' \quad +E_1 c_1 w_1\, \varepsilon'$$

und aus 2:

$$-E_2 c_2 w_2\, \varepsilon',$$

so dass im ganzen die Zunahme an der Grenzfläche beträgt:

$$\begin{gathered} -E_1 a_1 u_1\, Cd^{\cdot\cdot} \\ +E_1 b_1 v_1\, Cl' \\ E_1 c_1 w_1 - E_2 c_2 w_2\, \varepsilon'. \end{gathered}$$

Diese Kadmiumionen, Chlorionen und Elektronen bilden, analytisch betrachtet, eine gewisse Menge metallisches Kadmium und Kadmiumchloride, und zwar:

$$\tfrac{1}{2}(E_1 c_1 w_1 - E_2 c_2 w_2) = y \text{ Grammol. } Cd \tag{6}$$

und:

$$\tfrac{1}{2} E_1 b_1 v_1 = z \text{ Grammol. } CdCl_2. \tag{7}$$

Es entsteht somit an der Grenzfläche eine Schicht der Zusammensetzung $y\, Cd$, $z\, CdCl_2$, welche Schicht im allgemeinen nicht mit einer der Phasen 1 oder 2 im Gleichgewicht ist. Die neugebildete Schicht bleibt also nicht bestehen, sondern geht in die eine Phase über, indem sie eine gewisse Menge der andern aufnimmt.

Denken wir uns, dass die stoffliche Veränderung, welche der Elektrizitätsdurchgang durch die Grenzfläche verursacht, nur in der ersten Phase stattfindet, so ändert sich deren Zusammensetzung mit $y\, Cd$ und $z\, CdCl_2$. Damit die Zusammensetzung wieder gleich der ursprünglichen, x_2, werde, muss eine gewisse Anzahl Moleküle a aus der zweiten Phase aufgenommen werden, das sind also $a x_2\, Cd$ und $a(1-x_2)\, CdCl_2$.

Diese müssen zusammen mit der hinzugekommenen $y\, Cd$ und $z\, CdCl_2$ eine Mischung der Zusammensetzung $x_1\, Cd$, $1-x_1\, CdCl_2$ geben, also:

$$\frac{y + a x_2}{z + a(1-x_2)} = \frac{x_1}{1-x_1},$$

und folglich:
$$a = \frac{x_1(y+z)-y}{x_2-x_1}. \tag{8}$$

Nennen wir die Zunahme der Anzahl Moleküle der ersten Phase A_1, so sind dies $A_1 x_1$ *Cd* und $A_1(1-x_1)$ $CdCl_2$, und es muss die Zunahme der Anzahl *Cd*-Atome in der ersten Phase pro Sekunde:
$$A_1 x_1 = y + a x_2 = y + x_2 \frac{x_1(y+z)-y}{x_2-x_1} \tag{9}$$
sein. Nennen wir in gleicher Weise die Zunahme der Anzahl Moleküle der zweiten Phase A_2, so muss offenbar:
$$A_2 = -a$$
sein, denn wenn man sich die Wirkung des Stromes in 1 konzentriert denkt, so erfährt 2 keine andere Gewichtsabnahme, als durch die von 1 daraus aufgenommene Substanz.

Es ist also die Zunahme der Anzahl *Cd* in der zweiten Phase pro Sekunde:
$$A_2 x_2 = -a x_2 = \frac{y - x_1(y+z)}{x_2 - x_1} x_2. \tag{10}$$

Die durchgegangene Menge Elektrizität beträgt pro Sekunde in Coulombs:
$$i = E_1 K_1 = E_2 K_2. \tag{11}$$

Bezeichnen wir nun die Zunahme der Anzahl *Cd*, dividiert durch die durchgegangene Elektrizitätsmenge in Coulombs, mit B_1 und B_2, so ist:
$$B_1 = \frac{A_1 x_1}{K_1 E_1} \tag{12}$$
und:
$$B_2 = \frac{A_2 x_2}{K_2 E_2} \tag{13}$$

Hier ist B_1 vergleichbar mit dem, was in wässerigen Lösungen die Überführungszahl genannt wird, während B_2 diejenige Grösse ist, welche, wenn das Faradaysche Gesetz gilt, $-\frac{1}{2F}$ sein soll. Denn bei der angenommenen Stromrichtung sollen sich bei Durchgang von 1 Coulomb $\frac{1}{2F}$ Grammoleküle *Cd* lösen.

Aus (12) und (9) ergibt sich für B_1:
$$B_1 = \frac{x_1}{x_2 - x_1} \cdot \frac{x_2(y+z)-y}{E_1 K_1} \tag{14}$$
und aus (13) und (10):
$$B_2 = \frac{x_2}{x_2 - x_1} \cdot \frac{y - x_1(y+z)}{E_2 K_2}. \tag{15}$$

Setzt man hierin die Werte von y und z aus (6) und (7), so wird:

$$B_1 = \frac{x_1}{2(x_2 - x_1)}\left[(x_2 - 1)\left(\frac{c_1 w_1}{K_1} - \frac{c_2 w_2}{K_2}\right) + x_2 \frac{b_1 v_1}{K_1}\right].$$

Nach (4) ist aber $K_2 = F c_2 w_2$, also:

$$B_1 = \frac{x_1}{2(x_2 - x_1)}\left[(x_2 - 1)\left(\frac{c_1 w_1}{K_1} - \frac{1}{F}\right) + x_2 \frac{b_1 v_1}{K_1}\right]. \quad (16)$$

Ebenso erhält man für B_2:

$$B_2 = \frac{x_2}{2(x_2 - x_1)}\left[(1 - x_1)\left(\frac{c_1 w_1}{K_1} - \frac{1}{F}\right) - x_1 \frac{b_1 v_1}{K_1}\right]. \quad (17)$$

Wir ersehen hier aus dem Werte von B_2, wie gross die Abweichung des Faradayschen Gesetzes ist.

Wäre keine Abweichung vorhanden, so sollte $B_2 = -\frac{1}{2F}$ sein. Nennen wir diese Abweichung Δ, so ist:

$$B_2 = -\frac{1}{2F} + \Delta,$$

und aus (17) ergibt sich für Δ der Wert:

$$\Delta = \frac{x_2(1 - x_1)}{2(x_2 - x_1)} \cdot \frac{c_1 w_1}{K_1} + \frac{x_1(x_2 - 1)}{2(x_2 - x_1)} \cdot \frac{1}{F} - \frac{x_1 x_2}{2(x_2 - x_1)} \frac{b_1 v_1}{K_1}. \quad (18)$$

Setzen wir $x_2 = 1$ (die zweite Phase ist nahezu reines Kadmium) so wird:

$$\Delta = \frac{c_1 w_1}{2K_1} - \frac{x_1}{1 - x_1} \cdot \frac{b_1 v_1}{2K_1}. \quad (19)$$

Nun ist: $K_1 = 2Fa_1 u_1 + Fb_1 v_1 + Fc_1 w_1$,

wo $2Fa_1u_1$ das Leitvermögen durch die Kationen K_{K_1} ist, Fb_1v_1 durch die Anionen, K_{a_1} und Fc_1w_1 das metallische Leitvermögen K_{m_1} ist; K_{a_1} und K_{K_1} sind zusammen das elektrolytische Leitvermögen K_{e_1}.

Wir können also für Δ schreiben:

$$\Delta = \frac{K_{m_1}}{2FK_1} - \frac{x_1}{1 - x_1} \cdot \frac{K_{a_1}}{2FK_1}. \quad (20)$$

Die Abweichung vom Gesetze von Faraday hängt also von zwei Grössen ab, erstens von dem Verhältnis des metallischen Leitvermögens zum totalen Leitvermögen, zweitens von dem Kadmiumgehalt der Salzphase, und dem Verhältnis $\frac{K_{a_1}}{K_1}$. Was das Zeichen der Abweichung anbetrifft, sei bemerkt, dass, wenn Δ positiv ist, zu wenig Kadmium in Lösung geht, wenn Δ negativ ist, zuviel.

Aus (20) geht nun hervor, dass beides der Fall sein kann. Wenn $\frac{K_{m_1}}{K_{a_1}} > \frac{x_1}{1-x_1}$, ist Δ positiv, es geht also zu wenig Kadmium in Lösung, ist $\frac{K_{m_1}}{K_{a_1}} < \frac{x_1}{1-x_1}$, so geht zu viel Kadmium in Lösung, während für $\frac{K_{m_1}}{K_{a_1}} = \frac{x_1}{1-x_1}$ das Gesetz von Faraday genau zutreffen würde.

Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen wurde geschlossen, dass K_{m_1} klein ist, wahrscheinlich also $\frac{K_{m_1}}{K_{a_1}} < \frac{x_1}{1-x_1}$, und es ist somit zu erwarten, dass zuviel Kadmium in Lösung gehen wird.

Nehmen wir nun an, dass das metallische Leitvermögen gegen das elektrolytische sehr klein ist, so wird für nicht zu kleinen Wert von x_1:

$$\Delta = -\frac{x_1}{1-x_1} \cdot \frac{K_{a_1}}{2FK_1}. \tag{21}$$

Nun ist $K_1 = 2Fa_1u_1 + Fb_1v$, weil $c_1 = o$ ist, und auch $2a_1 = b$, also $K_1 = Fb_1(u_1 + v_1)$, und weil $K_{a1} = Fb_1v_1$, so wird:

$$\Delta = -\frac{x_1}{1-x_1} \cdot \frac{v_1}{u_1+v_1} \cdot \frac{1}{2F}. \tag{22}$$

Hieraus ergibt sich also eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeit der Anionen und Kationen. Es ist einleuchtend, dass dies der Fall sein muss, denn die Menge des $CdCl_2$, welche sich an die Anode bildet wird durch die Grösse $\frac{v}{u+v}$ bestimmt, und die nichtelektrolytisch gelöste Menge Kadmium ist ein Mass für die gebildete Menge $CdCl_2$.

Selbstverständlich ist dieses Prinzip nicht auf das Lösen eines Metalles beschränkt. Wenn man eine beliebige Substanz auf die Elektroden bringt, welche sich ein wenig in dem geschmolzenen Salz löst, so findet bei Stromdurchgang eine Verminderung der festen Substanz an der Anode statt, weil dieselbe sich in dem gebildeten Salz löst. An der Kathode findet in derselben Weise Abscheidung der Substanz statt, und aus der Menge des bei Stromdurchgang transportierten Stoffes lässt sich $\frac{v}{u+v}$ berechnen, allerdings nicht für das reine Salz, sondern für eine Mischung mit einer kleinen Menge eines zweiten Stoffes. Man könnte also in dieser Weise eine wenigstens angenäherte Kenntnis des Verhältnisses $\frac{v}{u+v}$ für geschmolzene Salze bekommen.

Eine geeignete Substanz wird aber wohl schwierig zu finden sein.

Wenn man nun auch die Gewichtsänderung der ersten Salzphase mit in Betracht zieht, so ergibt sich dafür, wenn man in (16) $x_2 = 1$ setzt:

$$B_1 = \frac{x_1}{1 - x_1} \cdot \frac{b_1 v_1}{2 K_1}. \tag{23}$$

Wenn es also nicht gestattet ist, in (20) $K_{m_1} = 0$ zu setzen, so kann man aus (20) und (23) sowohl K_{m_1} als auch $\frac{v_1}{u_1 + v_1}$ berechnen.

Ist dagegen $K_{m_1} = 0$, so wird (23) einfach:

$$B_1 = \frac{x_1}{1 - x_1} \cdot \frac{v_1}{u_1 + v_1} \cdot \frac{1}{2F}. \tag{24}$$

Es ist bis jetzt der einfachste Fall angenommen worden, dass nämlich nur einfache *Cd*- und *Cl*-Ionen anwesend sind. Die Möglichkeit ist aber zu berücksichtigen, dass komplexe Ionen anwesend sind, weil Lorenz und Käufler[1]) gezeigt haben, dass viele Salze in geschmolzenem Zustande associiert sind. Zwar ist nicht entschieden, ob es sich hier um eine Association der Molekülen oder der Ionen handelt, die Möglichkeit besteht aber, und besonders beim $CdCl_2$, das auch in Lösung die Erscheinung zeigt, dass eine Association der Ionen und Molekülen besteht. Die Existenz von komplexen Ionen in Salzgemischen ist übrigens schon von Lorenz, Fausti und Ruckstuhl bewiesen worden[2]).

Nehmen wir darum jetzt an, dass in der Schmelze komplexe Ionen von der Zusammensetzung $Cl' + \gamma\, CdCl_2$ anwesend sind.

Die obigen Formeln ändern sich dadurch so, dass z statt $= {}^1/_2\, E_1 b_1 v_1$

$$z = {}^1/_2 E_1 b_1 v_1 + E_1 b_1 v_1 \gamma \text{ wird.} \tag{25}$$

Dadurch wird B_1:

$$B_1 = \frac{x_1}{2(x_2 - x_1)} \left[(x_2 - 1) \left(\frac{c_1 w_1}{K_1} - \frac{1}{F} \right) + x_2 \frac{b_1 v_1 (1 + 2\gamma)}{K_1} \right], \tag{26}$$

und B_2:

$$B_2 = \frac{x_2}{2(x_2 - x_1)} \left[(1 - x_1) \left(\frac{c_1 w_1}{K_1} - \frac{1}{F} \right) - x_1 \frac{b_1 v_1 (1 + 2\gamma)}{K_1} \right], \tag{27}$$

und daher Δ für $x_2 = 1$:

$$\Delta = \frac{c_1 w_1}{2 K_1} - \frac{x_1}{1 - x_1} \cdot \frac{b_1 v_1 (1 + 2\gamma)}{2 K_1}. \tag{28}$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3727 (1908).

[2]) Z. f. Elektroch. **10**, 630 (1904). Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 41 (1907).

Setzt man hierin wieder $c_1 w_1 = 0$ so wird:

$$\Delta = -\frac{x_1}{1-x_1} \cdot \frac{v_1}{u_1+v_1} \cdot (1+2\gamma) \frac{1}{2F}. \tag{29}$$

Aus (28) ergibt sich, dass derjenige Teil der Abweichung von dem Gesetze von Faraday, welcher von metallischer Leitfähigkeit der Schmelze herrührt, mehr zurücktritt, wenn die Komplexbildung in angegebener Weise zunimmt, während die Abweichung, welche durch die Löslichkeit des Metalles in der Schmelze entsteht, grösser wird.

Unter Umständen kann die Bestimmung von Δ qualitativ etwas aussagen über die Komplexbildung in Lösung. Denn $\frac{v_1}{u_1+v_1}$ muss kleiner als 1 sein. Also Δ in absolutem Wert kleiner als $\frac{x_1}{1-x_1} \cdot \frac{1}{2F}$.

Findet man nun $\Delta > \frac{x_1}{1-x_1} \cdot \frac{1}{2F}$, so muss $1 + 2\gamma > 1$ sein, also muss zu einem gewissen Betrage die oben angenommene Komplexbildung bestehen.

Der Vollständigkeit wegen sei auch die Möglichkeit erörtert, dass die Elektronen in der Salzphase sich mit einer gewissen Menge Molekülen $CdCl_2$ verbinden, dass also Komplexe $\varepsilon' + \delta\, CdCl_2$ bestehen[1]).

Dadurch wird in (7):

$$z = \tfrac{1}{2} E_1 b_1 v_1 + E_1 c_1 w_1 \delta. \tag{30}$$

Dadurch wird:

$$B_1 = \frac{x_1}{2(x_2-x_1)} \left[(x_2-1)\left(\frac{c_1 w_1}{K_1} - \frac{1}{F}\right) + x_2 \left(\frac{b_1 v_1}{K_1} + \frac{2\delta c_1 w_1}{K_1}\right)\right] \tag{31}$$

und:

$$B_2 = \frac{x_2}{2(x_2-x_1)} \left[(1-x_1) \cdot \left(\frac{c_1 w_1}{K_1} - \frac{1}{F}\right) - x_1 \left(\frac{b_1 v_1}{K_1} + \frac{2\delta c_1 w_1}{K_1}\right)\right] \tag{32}$$

und Δ für $x_2 = 1$:

$$\Delta = \frac{c_1 w_1}{2K_1} - \frac{x_1}{1-x_1} \cdot \frac{b_1 v_1 + 2\delta c_1 w_1}{2K_1}. \tag{33}$$

Wir dürfen jetzt $c_1 w_1$ nicht $= 0$ setzen, denn sonst hätte die Annahme der Komplexbildung $\varepsilon' + \delta\, CdCl_2$ keine Bedeutung.

Schreiben wir für Δ:

---

[1]) Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1323 (1908) schliesst nämlich aus seinen Untersuchungen über Elektrolyse von Lösungen von Na in NH_3, dass dabei Elektronen auftreten, welche mit NH_3 verbunden sind. Etwas ähnliches könnte bei Lösungen von Metallen in Salzen auftreten.

$$\varDelta = \frac{\dfrac{1 - x_1 (1 + 2\delta)}{1 - x_1} c_1 w_1}{2 K_1} - \frac{x_1}{1 - x_1} \cdot \frac{b_1 v_1}{2 K_1}. \qquad (34)$$

So zeigt sich, dass, je grösser δ ist, desto mehr negativ $\varDelta$ wird. Bei der Komplexbildung $\varepsilon' + \delta\, CdCl_2$ geht also, ebenso wie bei der Komplexbildung $Cl' + \gamma\, CdCl_2$, zuviel Cd in Lösung.

Nimmt man schliesslich an, dass die Ionen $Cd^{\cdot\cdot}$ sich mit $CdCl_2$ zu komplexen $Cd^{\cdot\cdot} + \eta\, CdCl_2$ vereinigen, so wird, für $x_2 = 1$ und $c_1 w_1 = o$:

$$\varDelta = - \frac{x_1}{1 - x_1} \cdot \frac{1}{2F} \cdot + \frac{x_1}{1 - x_1} \cdot \frac{u_1}{u_1 + v_1} \cdot \frac{1 + {}^1\!/_2 \eta}{2F}. \qquad (35)$$

Nun ist $\frac{u_1}{u_1 + v_1}$ kleiner als 1, $\frac{u_1}{u_1 + v_1} \cdot (1 + {}^1\!/_2 \eta)$ kann aber grösser als 1 sein, dann wird $\varDelta$ positiv, und es geht zu wenig Cd in Lösung. Die Erscheinung ist also dieselbe, als wenn ohne Komplexbildung die Salzphase eine merkliche metallische Leitfähigkeit besässe.

Wenn nun ausserdem das Kadmium teilweise als $CdCl$ anwesend ist, so dass eine gewisse Menge einwertiger Cd-Ionen anzunehmen ist, so wird sich bei Stromdurchgang mehr Kadmium lösen und niederschlagen, als in der Annahme von zweiwertigen Cd-Ionen berechnet wird.

Fassen wir nun den Einfluss dieser verschiedenen Faktoren auf die Abweichung vom Gesetze von Faraday zusammen, so zeigt sich, dass, wenn die Mischung kein metallisches Leitvermögen besitzt, und keine Komplexbildung stattfindet, mehr Metall in Lösung geht, bzw. niederschlägt, als dem Gesetze von Faraday entspricht. Diese Abweichung wird vergrössert, wenn Komplexbildung von negativen Teilchen, Anionen oder Elektronen, mit Molekülen $CdCl_2$ stattfindet; auch wenn das gelöste Metall zum Teil in der Form von $CdCl$ oder im allgemeinen in der Form eines Subchlorids vorhanden ist.

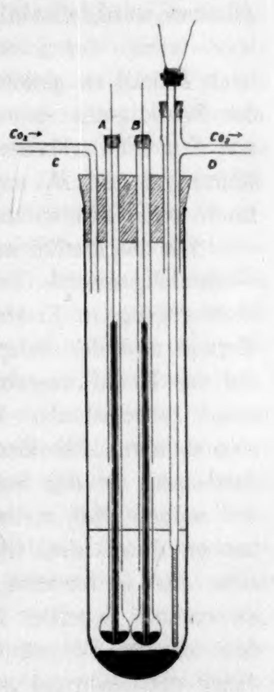
Die Abweichung wird kleiner und kann auch Null sein oder das umgekehrte Zeichen besitzen, wenn die Mischung eine gewisse metallische Leitfähigkeit besitzt, oder wenn Komplexbildung von Kationen mit Molekülen $CdCl_2$ stattfindet.

Experimenteller Teil.

Zur Bestimmung der Grössen B_1 und B_2 in Gleichung (16) und (17) ist es nötig, die sich an der Anode lösende, an der Kathode niederschlagende Menge Cd zu bestimmen, und ebenso die Zunahme der

Salzphase an der Anode und deren Abnahme an der Kathode. Ersteres ist theoretisch betrachtet relativ leicht, weil die Metallmenge an der Anode und diejenige an der Kathode zwei getrennte Massen sind. Mit der Salzphase ist dies nicht der Fall, und man müsste daher eine künstliche Trennung im Kathoden- und Anodenraum anbringen, etwa in der Form einer porösen Scheidewand. Wollte man in dieser Weise die Gewichtsänderung des Salzes im Anoden- und Kathodenraum bestimmen, so würde man nicht bloss die in Gleichung (17) gegebene Grösse B_2 bestimmen, sondern auch die von der Ionenwanderung durch die Scheidewand hervorgerufene stoffliche Änderung. Dazu kommt die Möglichkeit, dass durch Kataphorese oder Anaphorese eine gewisse Menge des Salzes in oder aus dem Kathodenraume wandert. Es lässt sich daher voraussehen, dass die Bestimmung von B_2 weit schwieriger ist, als diejenige von B_1, und weil letztere schon ziemlich schwierig ausführbar war, wurde auf die Bestimmung von B_2 verzichtet.

Für die Bestimmung von B_1 ist es nötig, die Gewichtsabnahme der Anode, bzw. die Gewichtszunahme der Kathode und die durchgegangene Elektrizitätsmenge zu bestimmen. Letzteres geschah mittels eines Silbervoltameters, ersteres in dem Apparate, der in Fig. 1 gezeichnet worden ist.



Ein Glasrohr aus schwer schmelzbarem Jenaglase enthielt das Kadmiumchlorid mit einem grossen Überschusse von metallischem Kadmium. Dasselbe war mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, durch welchen ein Rohr C ging, das zum Einleiten von Kohlensäure diente. Das Rohr D diente zur Abfuhr dieses Gases und zu gleicher Zeit zur Aufnahme des Widerstandsthermometers. Die beiden Röhren A und B waren aus schwer schmelzbarem, böhmischem Glase. Es wurde in diese Röhren eine abgewogene Menge Kadmium gebracht und eine Elektrode, welche aus einem Graphitstift bestand, der von der Schmelze durch ein dünnes Glasrohr isoliert, jedoch mit dem metallischen Kadmium in Kontakt war. Die Röhren A und B waren unten kugelförmig erweitert und hatten zwei seitliche Löcher, wovon eins sich unterhalb, das andere sich oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche befand.

Bei der Ausführung der Bestimmungen musste nun die Gewichtszunahme der Kathode und die Gewichtsabnahme der Anode bei Stromdurchgang bestimmt werden. Es wurde dabei folgenderweise verfahren.

Weil die obigen Ausführungen nur gültig sind, wenn zwischen dem Metalle und der Salzphase Gleichgewicht besteht, musste dafür gesorgt werden, dass das Salz mit Metall gesättigt war. Es wurde dies dadurch erreicht, dass die Mischung einige Zeit auf einer höhern Temperatur als die beabsichtigte Versuchstemperatur gehalten wurde. Während dieser Zeit wurde Salzsäuregas durchgeleitet. Dann wurde die Mischung bis auf die Versuchstemperatur abgekühlt. Weil die Löslichkeit des Kadmiums bei sinkender Temperatur abnimmt, war in dieser Weise der Sättigungszustand leicht zu erreichen. Jetzt wurde der Kautschukpfropfen aus Fig. 1 auf den Apparat gesetzt, während die Elektrodenröhren A und B nach oben geschoben waren, so dass die Kügelchen die Unterseite des Pfropfens berührten. Dann wurde durch das Rohr Kohlensäure eingeleitet, um das Kadmium vor Oxydation zu schützen. Die Elektroden wurden, während die Temperatur fortwährend konstant erhalten ward, allmählich in die Schmelze gesenkt. Als dies geschehen war, wurde der Strom von einem oder zwei Akkumulatoren von A nach B und zu gleicher Zeit durch ein Silbervoltameter geschickt. Bei der Beendigung eines Versuches wurden zuerst die Graphitelektroden mit den Schutzröhrchen entfernt, dann der Kautschukpfropfen mit den Röhren A und B, und nach dem Erkalten die in diesen Röhren befindlichen Kadmiumkügelchen gewogen.

Vor der Ausführung der eigentlichen Versuche wurden einige blinde Versuche gemacht. Es musste nämlich kontrolliert werden, ob die ganze durchgegangene Elektrizitätsmenge die Trennungsfläche zwischen dem Metalle und der Salzphase passiert und nicht auch zum Teile durch die das Metall umgebende Glaswand geht. Hierzu wurde der Widerstand zwischen den Elektroden in den Röhren A und B bestimmt, einmal wenn dieselben mit einem Loch versehen waren, so dass die Salzmassen in den beiden Röhren direkt miteinander kommunizierten, ein anderes Mal, wenn die Röhren kein Loch hatten, so dass die Salzmassen durch zwei Glaswände voneinander getrennt waren. Es zeigte sich, dass in letzterm Falle der Widerstand ungefähr 3000 Ohm war, im erstern ungefähr 13 Ohm, so dass man annehmen kann, dass in den offenen Röhren der Strom zu höchstens 0·3% seines Betrages durch die Glaswand geht. Die Leitfähigkeit des Glases verursacht also keinen beträchtlichen Fehler.

Die Zweckmässigkeit der Versuchseinrichtung wurde auch in an-

derer Weise kontrolliert. Man muss nämlich darauf achten, dass auch ohne Stromdurchgang die in den Elektrodenröhren befindliche Kadmiummenge eine Gewichtsänderung erfährt. Es wurde nun der Apparat, wie derselbe zu den Versuchen benutzt werden sollte, eine Stunde ohne Stromdurchgang auf einer konstanten Temperatur gehalten und dabei die Gewichtsänderungen der Kadmiummenge bestimmt. Es zeigte sich dabei, dass das Kadmium in den beiden Elektrodenröhren eine gewisse Gewichtszunahme erfuhr, wie leicht erklärlich ist. Die Lösung, welche sich in den Elektrodenröhren befindet, ist bei 600° am Metalle gesättigt. Wenn man nun den Inhalt dieser Röhren abkühlen lässt, so scheidet sich dabei eine gewisse Menge Kadmium ab, weil die Löslichkeit bei niedriger Temperatur kleiner wird. Der Kadmiumregulus erfährt demnach eine Gewichtsvermehrung. Man kann deshalb bei der Berechnung der Versuche nicht die Gewichtszunahme der Kathode benutzen, diese wird zu gross sein, und nicht die Abnahme der Kathode, welche zu klein ist, wohl aber die Summe dieser beiden Grössen. Diese Summe wird die doppelte vom Strome transportierte Kadmiummenge geben, wenn die oben angegebene zufällige Gewichtszunahme für Kathode und Anode gleich ist. Um hierfür so gut als möglich zu sorgen, wurde der Inhalt der beiden Elektrodenröhren möglichst gleich gewählt und beide gleich tief in die Schmelze gesenkt. In diesem Falle wird die Menge des Kadmiums, welche sich in beiden Röhren beim Abkühlen abscheidet, ziemlich gleich sein. Ob dies erreicht ist, lässt sich selbstverständlich durch einen blinden Versuch ohne Stromdurchgang kontrollieren. Es soll dann nämlich die Summe der Gewichtszunahme und -abnahme der beiden Röhren gleich Null sein. Tatsächlich war dies nicht der Fall; es ergaben sich für diese Summe Werte bis zu 10 mg. Es lässt sich daher zwischen den einzelnen Versuchsergebnissen keine sehr gute Übereinstimmung erwarten. Der durch obengenannte Ursache entstehende Fehler ist jedoch ein zufälliger, er kann ebensowohl positiv wie negativ sein und wird beim Mittelnehmen einer grössern Anzahl Versuche kleiner werden. Auch glaubte ich, diesen Fehler verringern zu können durch Arbeiten bei einer niedrigern Temperatur in der Nähe von 540°, wo die sich beim Abkühlen abscheidende Kadmiummenge kleiner sein wird. Es gelang jedoch nicht, hier bessere Zahlen zu erhalten, weil die Elektrodenröhre oder das Widerstandsthermometer sich oft festsetzten, indem im obern, kältern Teile des Apparates etwas Salz erstarrte. Dann war es nötig, die Mischung zu erwärmen, um das Salz niederzuschmelzen, eine Operation, welche zu viel grössern Fehlern Anlass gab, als bei 600° entstanden.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch dadurch ein Fehler entstehen kann, dass etwas Kadmium aus der Salzmischung in den Elektrodenröhren verdampft, wo durch eine Diffusion von Kadmium aus den untern Teilen nach oben stattfinden kann. Dies bewirkt eine Abnahme des Kadmiumregulus. Auch dieser Fehler ist ein zufälliger und wird demnach beim Mittelnehmen aus mehrern Versuchen kleiner werden.

Es wurden nun in oben beschriebener Weise eine Anzahl Versuche angestellt, von denen ich die in nachstehender Tabelle zusammengestellten als frei von einseitigen Fehlern betrachte.

Tabelle.

	Temperatur	Stromstärke	mg-Äqu. *Cd*	mg-Äqu. *Ag*	Verhältnis *Cd* : *Ag*
	605° ± 1°	43 m.-A.	1·18	1·348	0·88
	607° ± 1·5°	51 „	1·28	1·522	0·84
	608° ± 1·5°	22 „	0·610	0·782	0·78
	607° ± 1·5°	41 „	1·07	1·221	0·87
	613° ± 2°	41 „	1·02	1·272	0·80
Mittel	608°				0·83

Im Mittel werden also gegen 1 Äquivalent Silber 0·83 Äquivalente Kadmium niedergeschlagen, bzw. gelöst, also weniger, als dem Gesetze von Faraday entspricht.

Hieraus ergibt sich in Verbindung mit den Gleichungen (19) und (35), dass dem Gemische von *Cd* und $CdCl_2$ eine gewisse metallische Leitfähigkeit zukommt, oder dass eine Komplexbildung von elementaren Kadmiumionen mit Molekülen Kadmiumchlorid stattfindet, auch kann beides der Fall sein. Weiter lässt sich zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht entscheiden. Berechnet man versuchsweise, wie gross das metallische Leitvermögen der Mischung sein soll, um die gefundene Abweichung vom Gesetze von Faraday zu erklären, in der Annahme, dass keine Komplexbildung stattfindet, so findet man nach (20):

$$\frac{K_{m_1}}{K_1} = \Delta_{\text{äqu.}} + 0{\cdot}18\,\frac{K_{a_1}}{K_1}.$$

Der Wert $\frac{K_{a_1}}{K_1}$, d. h. das Verhältnis des Leitvermögens der Anionen zum gesamten Leitvermögen, liegt zwischen 0 und 1. Setzen wir $^1/_2$, so wäre, da Δ 0·17 ist, $\frac{K_{m_1}}{K_1} = 0{\cdot}26$, d. h. die Metall-Salzlösung würde ein metallisches Leitvermögen besitzen, das etwa 25% des ganzen Leitvermögens betrug.

Dieser Wert erscheint ziemlich hoch in Anbetracht des in der vorigen Abhandlung schätzungsweise gefundenen von etwa 10%. Wenn jedoch eine Komplexbildung $Cd^{\cdot\cdot} + \eta CdCl_2$ stattfindet, so verursacht dies ebenfalls eine Abweichung vom Gesetze von Faraday im angegeben Sinne. Man könnte darin, dass man ohne Annahme einer Komplexbildung einen Wert für die metallische Leitfähigkeit findet, welche wahrscheinlich zu gross ist, eine Andeutung sehen, dass eine solche Komplexbildung stattfindet.

In dieser Beziehung sei daran erinnert, dass schon Lorenz und Fausti[1]) beim Studium von Mischungen von $PbCl_2$ und KCl zu der Folgerung gelangten, dass in diesen Mischungen das Blei teilweise als komplexes Anion anwesend ist, während auch komplexe Ionen von Kalium und Kaliumchlorid vorhanden sind. Letztere wären den hier angenommenen komplexen Ionen aus Cd und $CdCl_2$ analog.

Selbstverständlich ist hier auch nicht ausgeschlossen, dass komplexe Anionen anwesend sind. Der experimentelle Befund dieser Untersuchung besagt nur, dass die Komplexbildung der Kationen (oder die metallische Leitfähigkeit), was ihren Einfluss auf die Abweichung vom Gesetze von Faraday anbelangt, überwiegt.

Auch besteht die Möglichkeit, dass die vorhandenen Elektronen eine gewisse Menge $CdCl_2$ binden; aber auch diese Komplexbildung tritt gegen die Komplexbildung der Kationen zurück.

---

[1]) Z. f. Elektroch. 10, 630 (1904).

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität.
April 1910.

Bücherschau.

Die Entdeckung des Sauerstoffes, von S. M. Jörgensen. Deutsch von V. Ortwed und M. Speter (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Ahrens und Herz, XIV, 4). Stuttgart, F. Enke, 1909.

Dies ist eine ausgezeichnete Arbeit, welche die Geschichte einer wirklich wichtigen Angelegenheit nicht im antiquarischen, sondern im entwicklungswissenschaftlichen Sinne klarstellt. Hiernach erscheint der Engländer Mayow (dessen Werk sich bereits seit geraumer Zeit in den „Klassikern" zugänglich gemacht findet) als derjenige, welcher die wesentlichste begriffliche Arbeit geleistet hat, und zwar, was besonders bemerkenswert ist, zu einer Zeit, wo der Sauerstoff im reinen Zustande noch nicht bekannt war. Scheele, Bayen, Priestley und Lavoiser haben hernach einerseits den Stoff rein hergestellt und nach seinen Eigenschaften gekennzeichnet, anderseits das von Mayow gegebene Programm experimentell durchgeführt.

Es ist dringend zu wünschen, dass die Verfasser von chemischen Lehrbüchern künftig ihre geschichtlichen Notizen (die ohnedies oft genug zu wünschen übrig lassen) nicht zum Drucke geben, bevor sie das vorliegende Heftchen, das ja nicht so umfangreich ist, gelesen und sich seinen Inhalt angeeignet haben. Der Geschichte der Chemie ist noch viel derartige Arbeit zu wünschen. Insbesondere wiederhole ich hier die Anregung auf eine Durchforschung der Entwicklung des Begriffes des reinen Stoffes oder des chemischen Individuums. Er ist bei Boyle noch keineswegs klar vorhanden, hat sich dann aber im achtzehnten Jahrhundert sehr schnell entwickelt, so dass er am Ende desselben bereits im wesentlichen vorhanden ist, wenigstens was die praktische Handhabung in der Wissenschaft anlangt. Bei Boerhave, also um die Mitte dieser Zeit, kann man deutlich sein Entstehen beobachten. Solche Arbeit ist unvergleichlich fruchtbarer als der archäologische Sport. *W. O.*

The Norwegian Aurora Polaris Expedition 1902—1903. Vol. I. On the Cause of Magnetic Storms and the Origin of Terrestrial Magnetism. I. Section, by Kr. Birkeland. VI + 315 S. Christiania, Leipzig, London, New York, Paris 1909. Preis M. 22.—.

Der Inhalt dieses stattlichen Quartbandes, dessen Verlag für Deutschland von J. A. Barth, Leipzig, übernommen worden ist, liegt dem Interessenkreise der Zeitschrift keineswegs so fern, als dies auf den ersten Blick erscheint. Denn das altbekannte Phänomen findet sich hier von dem ganz modernen Standpunkt der Theorie der radioaktiven Erscheinungen aus erörtert. Der Verfasser nimmt an, dass auf der Sonne ein reichlicher Zerfall dort vorhandener instabiler Elemente stattfindet, durch welchen Korpuskeln frei gemacht und von der Sonne abgestossen werden, die in den Polarregionen die Erde erreichen und dort, wenn sie besonders massenhaft eintreffen, sowohl Polarlichter, wie magnetische Stürme und Erdströme bewirken.

Der Verfasser hat seit 1896 drei Expeditionen in die Polargebiete ausgeführt, um entsprechendes Material zu sammeln. Anderseits hat er auch versucht, die beobachteten Erscheinungen experimentell nachzubilden, indem er eine kleine magnetische „Erde" innerhalb einer grossen Vakuumröhre beobachtete; beide Ergebnisreihen sind endlich einer eingehenden mathematischen Untersuchung unterzogen worden.

Der Inhalt des vorliegenden Bandes besteht aus einer einleitenden Beschreibung der drei Expeditionen nebst reichlichen Bildern nach photographischen Aufnahmen, Karten usw. und aus eingehenden Mitteilungen über die magnetischen Stürme, die 1902—1903 durch tägliche Registrierungen an 25 Stationen beobachtet worden sind. Der Inhalt dieses Teiles gliedert sich in einleitende Bemerkungen über magnetische Untersuchungen; elementare oder typische Störungen (deren drei Arten festgestellt werden); zusammengesetzte Störungen und Betrachtungen über die Intensität des Falles der Korpuskeln in den arktischen Gebieten. Das letzte Kapitel bringt zunächst eine mathematische Theorie, dann Zahlenwerte und zuletzt eine Betrachtung über die Energie des Falles und die Quelle der Sonnenwärme. Bemerkenswert vom chemischen Standpunkt ist die Vermutung des Verfassers, dass bei der sehr hohen Temperatur der Sonne nicht nur die auf Erden als radioaktiv und unbeständig bekannten Elemente zerfallen mögen, sondern ausserdem noch viele andere.

Das Werk ist schön gedruckt und prächtig ausgestattet, so dass der Verkaufspreis auffallend niedrig genannt werden muss. Vermutlich verwendet der Verfasser einen Teil der Mittel, die ihm seine erfolgreichen technischen Unternehmungen mit der Bildung von Salpetersäure aus Luft zur Verfügung gestellt haben, zur bessern Verbreitung seiner wissenschaftlichen Arbeiten. *W. O.*

Recent Advances in Organic Chemistry by A. W. Stewart, with an Introduction by I. Norman Collie. XV + 149 S. London, Longmans, Green & Co. 1908. Preis 7 sh 6.

Nachdem die Strukturtheorie der organischen Verbindungen während eines Menschenalters den Bedürfnissen der Chemiker entsprochen hat, verhält sie sich jetzt wie ein altes Haus, das seinem Erbauer zwar vollauf genügt hat, beim natürlichen Anwachsen der Familie aber allmählich viel zu eng geworden ist. Zuerst hatte man sich aus Pietät zusammengedrängt, so gut es ging. Dann hat man allerlei Anbauten und Erweiterungen versucht, um plötzlich auftretenden dringenden Nöten abzuhelfen, so dass der alte regelmässige Plan in wunderlichster Weise entstellt worden ist, und gegenwärtig denkt man überall an den notwendigen Neubau, muss aber auf den Architekten warten, der einen ordentlichen neuen Plan entwirft, der wirklich allen Bedürfnissen genügt. Leider hat sich dieser Wohltäter noch nicht gefunden, oder, wenn er da ist, hat man ihn noch nicht erkannt und anerkannt.

Dem zweiten Stadium entspricht dieses Buch. Es stellt an zahlreichen Stellen die neuen Bildungen dar, welche durch die vereinte Arbeit unzähliger fleissiger Hände aufgehäuft werden, ohne dass ein organisatorischer Kopf diese Materialien zu einem allumfassenden Bau zu ordnen vermag. So behandelt es nacheinander: die Reaktion von Grignard; asymmetrische Synthese, Polyketide; Polymethylene; monozyklische Terpene; dizyklische Terpene; olefinische Terpene; synthetische Alkaloide; Konstitution einiger Alkaloide; Polypeptide; chemische Wirkung des

Lichtes; einige Theorien der Additionsreaktionen; ungesättigte Verbindungen; Schluss. Eine Bibliographie und zwei alphabetische Verzeichnisse machen die Benutzung des Buches sehr bequem.

Für den Berichterstatter ist das letzte Kapitel das interessanteste gewesen. Der Autor bemerkt, dass es vorwiegend Gedanken N. Collies seien, die dort zum Ausdruck gelangt sind. Nach einer missverständlichen Bemerkung gegen die Energetik, welche bis dahin überhaupt noch keinen Versuch unternommen hatte, das Problem systematisch anzugreifen (soeben ist die erste energetische Theorie der Isomerie von A. Quartaroli in der Gazz. Chim. Ital. 49 (1) erschienen), wird die Unzulänglichkeit der gegenwärtigen Strukturformeln hervorgehoben, welche (wie der Berichterstatter oft genug betont hat) ausser Stande ist, quantitative Unterschiede im Verhalten der „Valenzen" zur Darstellung zu bringen; dies wird an einigen sehr belehrenden Beispielen gezeigt, wo die Wirkung verdünnter Schwefelsäure auf ungesättigte Verbindungen erörtert wird. Gerade hier scheint die vom Autor abgelehnte Betrachtungsweise weiter zu führen, da offenbar unter dem katalytischen Einfluss der Schwefelsäure stabilere Formen aufgesucht werden, denen von Fall zu Fall verschiedene Konstitutionsänderungen entsprechen. Es wird dann ein Ausdruck für die „Valenzkraft" vorgeschlagen $\left(F \pm \frac{1}{F^2}\right)$, dessen Grund man nicht recht einsieht; wichtiger ist der Hinweis, dass für die künftige chemische Theorie die Rücksichtnahme auf alle physikalischen Eigenschaften notwendig sein wird. Bemerkenswerterweise hat z. B. im Text selbst die elektrische Leitfähigkeit organischer Säuren, die so viele und neue Auskunft gibt, nur flüchtige Erwähnung erfahren.

Zuletzt wird darauf verwiesen, dass vielleicht die aus dem Studium der radioaktiven Stoffe entstandene Hypothese über die Konstitution der ponderablen Atome aus Elektronen bei passender Anwendung eine Erweiterung der Strukturchemie in dem erwünschten Sinne ermöglichen könne. Vielleicht. Aber eher würde man durch die systematische Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten ohne Hypothesen zum Ziele kommen, denn da die meisten organischen Verbindungen im Grunde instabil sind und nur wegen geringer Reaktionsgeschwindigkeit auf Zeit existieren, so liegt hier der Schlüssel zu den grundlegenden Verhältnissen dieser Stoffe. *W. O.*

An Introduction to the Sciences of Radio-Activity by Ch. W. Raffety. XII + 208 S. London, Longmans, Green & Co. 1909. Preis 4 sh 6.

Dies ist eine kurze und, soweit der Berichterstatter geprüft hat, sachgemässe Darstellung der hauptsächlichen Tatsachen dieses vielbeschriebenen Gebietes, das etwa für den jüngern Studenten behufs erster Orientierung sich als ganz zweckentsprechend erweisen mag. Besondere Vorzüge oder Fehler lassen sich nicht hervorheben. *W. O.*

Zur Thermodynamik der Kapillarschicht des reinen Körpers zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes.

Von

G. Bakker.

(Eingegangen am 20. 4. 10.)

§ 1. Einige Definitionen und mathematischen Bezeichnungen.

Die Oberflächenspannung von Laplace kann auf zwei Weisen aufgefasst werden. Erstens als die Zunahme der freien Energie, wenn ein Teil der flüssigen Phase und ein Teil der dampfförmigen isothermisch, und ohne dass das Gesamtvolumen eine Änderung untergeht, in Materie der Kapillarschicht übergeführt wird, so dass die Oberfläche der letztern um eine Oberflächeneinheit vergrössert wird. Die Beiträge, welche die beiden homogenen Phasen zur Bildung der Kapillarschicht liefern, sind hierbei vollkommen bestimmt, da wir uns vorstellen, dass Flüssigkeit und Dampf im Übermass anwesend sind, während der Einfluss der Gefässwände nicht berücksichtigt wird. Wir denken uns den Prozess sehr langsam. Für eine ebene Kapillarschicht ist es selbstverständlich, was man unter Einheit der Oberfläche versteht. Für eine kugelschalförmige Kapillarschicht wollen wir es definieren. Die kugelschalförmige Kapillarschicht liegt zwischen zwei konzentrischen Kugelflächen. Den Radius der kleinern Kugelfläche nennen wir R_1, und den der grössern R_2. Als „Oberfläche" der Kapillarschicht betrachten wir nun die Oberfläche der Kugelfläche, deren Radius R den Wert $\frac{R_1 + R_2}{2}$ hat. Die Kapillarenergie, welche zu einer Einheit dieser Oberfläche gehört, nennen wir nun: Kapillarenergie oder Konstante von Laplace.

Ist die Krümmung der Kapillarschicht schwach (z. B. messbar), so ist es überflüssig R, R_1 und R_2 voneinander zu unterscheiden. Ist aber die Krümmung sehr gross ($R_2 - R_1$ und R können von derselben Grössenordnung sein), so denken wir uns sehr viel Teile von kugelschalförmigen Kapillarschichten gleicher Krümmung, so dass die Gesamtoberfläche der bzw. Kugelflächen (R) eine Oberflächeneinheit ist.

Diese Teile denken wir uns weiter durch Kegelflächen konzentrisch mit den Kugelflächen (R_1) und (R_2) aus der Kapillarschicht ausgeschnitten. Die Oberflächenenergie, oder die bei der Bildung der bzw. Kapillarschicht gewonnene freie Energie pro Einheit der Oberfläche (Konstante von Laplace) stellen wir durch den Buchstaben H dar.

Eine andere Auffassung für die Oberflächenspannung gab Fuchs[1]). Fuchs bemerkte, dass die Kohäsion, bzw. in einer Richtung senkrecht und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht nicht denselben Wert hat. Die Differenz zwischen den Kohäsionen betrachtete er als die Ursache der Oberflächenspannung. Unter gewissen Vernachlässigungen berechnete Fuchs diese Differenz für einen Punkt der ebenen Kapillarschicht. Er hat aber auf diese Weise nicht die Oberflächenenergie berechnet[2]).

Betrachtet man den thermischen (kinetischen) Druck als unabhängig von der Richtung, so kann man die Differenz zwischen den Kohäsionen der Differenz zwischen den hydrostatischen Drucken gleichsetzen. Sind p_N und p_T die Drucke in einem Punkt der ebenen Kapillarschicht, bzw. in einer Richtung senkrecht und parallel zu ihrer Oberfläche, so nennen wir $p_N - p_T$ die Abweichung von dem Gesetz von Pascal in dem betrachteten Punkt. Die Kapillarkonstante von Laplace wird also das Integral dieses Ausdruckes; oder, wenn $\overline{p}_N$ und $\overline{p}_T$ Mittelwerte darstellen:

$$H = (\overline{p}_N - \overline{p}_T)\zeta,$$

wo nun ζ die Dicke der Kapillarschicht bedeutet. (Für eine ebene Kapillarschicht ist aber $\overline{p}_N = p_N =$ Dampfdruck.)

Da bei einer bestimmten Temperatur (rund $T = {}^4/_5 T_K$) $\overline{p}_T$ den Wert Null hat und deshalb:

$$\zeta = \frac{\text{Kapillarkonstante}}{\text{Dampfdruck}},$$

können wir wenigstens für die besagte Temperatur diesem Quotient als Definition für die Dicke ζ der ebenen Kapillarschicht auffassen. Betrachten wir eine so grosse Oberfläche des Körpers, dass die Gesamtmasse der Kapillarschicht eine Einheit ist, so

---

[1]) Wiener Ber. **98**, 2. Nov. 1889. Vgl. G. Bakker, Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu Amsterdam, 25. Nov. 1899.

[2]) Durch Integration des Ausdruckes, schon durch Fuchs gefunden, berechnete Hulshof (unabhängig von Fuchs) unter denselben Vernachlässigungen die Kapillarkonstante, während Bakker den vollständigen Ausdruck von Rayleigh ableitete. H. Hulshof, Kgl. Akad. d. Wissenschaften, 29. Jan. 1900. G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 499 (1900). Bakker gab auch einen elementaren Beweis für die Richtigkeit der Auffassung von Fuchs. Loc. cit. S. 483.

nennen wir die Oberfläche der bzw. Kapillarschicht S und betrachten $S\zeta = v$ als das spezifische Volumen der Kapillarschicht, wenn sie eben ist. Bei der kugelschalförmigen Kapillarschicht ist $R_2 - R_1$ (siehe oben) die Dicke; wir wollen sie wieder durch ζ ausdrücken. Leicht überzeugt man sich, dass in diesem Fall:

$$v = S\zeta + {}^1\!/_3 \cdot \frac{S\zeta^2}{R}.$$

Bei der zylindrischen Kapillarschicht dagegen hat man wieder:

$$v = S\zeta;$$

wobei S wieder zu dem Radius $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$ gehört.

Die Drucke in den homogenen Phasen nennen wir: $p_{\text{fl.}}$ und $p_{\text{df.}}$ oder p_1 und p_2. Die spezifischen Volumina dieser Phasen geben wir durch v_1 und v_2. Im ganzen haben wir die folgenden Bezeichnungen:

ζ = Dicke der Kapillarschicht; dh = Differenz einer Strecke senkrecht zur Oberfläche; deshalb: $\int_1^2 dh = \zeta$,

S = Oberfläche der ebenen Kapillarschicht pro Masseeinheit,

R_1 und R_2 = radii, bzw. der innern und äussern Kugelfläche einer kugelschalförmigen Kapillarschicht,

$R = \frac{R_1 + R_2}{2}$; S = Gesamtoberfläche der Kugelfläche von gleichem Radius R, so dass die Gesamtmasse der kugelschalförmigen Kapillarschichten eine Einheit ist. Wir nennen S die Oberfläche der gekrümmten Kapillarschicht pro Masseeinheit,

v = spezifisches Volumen der Kapillarschicht; $\frac{1}{v} = \bar{\varrho}$ = mittlere Dichte der Kapillarschicht,

p_1 oder $p_{\text{fl.}}$ = Druck in der flüssigen homogenen Phase,

p_2 oder $p_{\text{df.}}$ = Druck in der dampfförmigen Phase,

v_1 = spezifisches Volumen der flüssigen Phase; ϱ_1 = ihre Dichte,

v_2 = spezifisches Volumen der dampfförmigen Phase; ϱ_2 = ihre Dichte,

$v_2 - v_1 = u$; $\frac{v_1 + v_2}{2} = \mathfrak{v}$; $\mathfrak{p} = \frac{p_1 + p_2}{2}$; p' = Druck der theoretischen Isotherme,

$p = \frac{1}{v_2 - v_1} \int_1^2 p'\,dv$ = mittlerer Druck $= \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1}$; r = Verdampfungswärme,

r_i = innere Verdampfungswärme oder Differenz der Energien der beiden homogenen Phasen. Deshalb: $r = r_i + pu$.

ε_1 und ε_2 = bzw. die Energie der flüssigen und dampfförmigen Phase. Also: $r_i = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$,

η_1 und η_2 = bzw. die Entropie der flüssigen und dampfförmigen Phase. Also: $r = T(\eta_2 - \eta_1)$,

ε und η = bzw. die Energie und Entropie der Kapillarschicht pro Masseinheit.

μ_1 und μ_2 = bzw. die thermodynamischen Potentialen der homogenen Phasen.

R_K = der Radius in der Gleichung von Kelvin: $p_1 - p_2 = \frac{2H}{R_K}$ $\left(R_K \text{ ist im allgemeinen verschieden von } R = \frac{R_1 + R_2}{2}\right)$.

Die sogenannte Oberflächenenergie oder die bei der Bildung der bzw. Kapillarschicht gewonnene freie Energie pro Einheit der Oberfläche (Konstante von Laplace) wird durch H dargestellt.

p_N = Druck in einem Punkt der Kapillarschicht in eine Richtung senkrecht zu ihrer Oberfläche,

p_T = Druck in einem Punkt in einer Richtung parallel der Oberfläche.

$$\bar{p}_N = \frac{1}{\zeta}\int_1^2 p_N dh; \quad \bar{p}_T = \frac{1}{\zeta}\int_1^2 p_T dh; \quad p'_N = \frac{1}{\zeta^2}\int_1^2 p_N dh^2; \quad p'_T = \frac{1}{\zeta^2}\int_1^2 p_T dh^2.$$

§ 2. Der Krümmungsradius einer Kapillarschicht und die Gleichung von Kelvin.

Die Dicke einer Kapillarschicht, welche eine kugelförmige Flüssigkeitsmasse von messbarer Krümmung begrenzt, kann gegen den Radius dieser Flüssigkeitsmasse vernachlässigt werden, und es ist gleichgültig, ob man den innern oder äussern Radius der kugelschalförmigen Kapillarschicht betrachtet. Ganz anders ist es dagegen, wenn der Wert des Radius z. B. zwischen einem Mikron und seinem Minimalwert liegt[1]).

Sind R_1 und R_2, bzw. die Radii der Kugelfläche, welche die besagte kugelschalförmige Kapillarschicht begrenzen, so setzen wir: $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$ und wollen nun R den Radius des Tröpfchens nennen. Die Materie innerhalb der Kugelfläche vom Radius R_1 muss als Flüssigkeit be-

[1]) In einem vorhergehenden Aufsatz fand ich, dass der Minimalwert des Radius eines Flüssigkeitströpfchens von derselben Grössenordnung ist als die Dicke der Kapillarschicht. G. Bakker, Ann. d. Phys. [4] **29**, 745 (1909).

trachtet werden. Nennen wir $p_{fl.}$ den Druck im Innern der flüssigen Masse des Tröpfchens, $p_{df.}$ den Druck des Dampfes, welchen das Tröpfchen begrenzt, H die Oberflächenspannung und R_K die Grösse, welche gewöhnlich der Radius des Tröpfchens genannt wird, so fand bekanntlich Kelvin:

$$p_{fl.} - p_{df.} = \frac{2H}{R_K}. \tag{1}$$

Indessen hat für sehr kleine Tröpfchen R_K eine ziemlich verwickelte Bedeutung. Nennen wir für einen Punkt in der Kapillarschicht p_N den Druck in einer Richtung senkrecht zu der Oberfläche der Schicht (also radial) und p_T den Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche, so ist:

$$\frac{dp_N}{dh} = -\frac{2(p_N - p_T)}{R'}, \tag{2}$$

wo dh das Differential einer Strecke, senkrecht zu der Oberfläche der Kapillarschicht darstellt, während R' den Radius einer Kugelfläche bedeutet[1]). Diese Kugelfläche denken wir uns durch den betrachteten Punkt konzentrisch mit der Oberfläche des Tröpfchens. Durch Integration von (2) fand ich nun:

$$p_{fl.} - p_{df.} = 2\int_1^2 \frac{(p_N - p_T)\,dh}{R'}. \tag{3}$$

Die Grösse R_K von Kelvin ist also bei nicht allzu starken Krümmungen gegeben durch:

$$\frac{1}{R_K}\int_1^2 (p_N - p_T)\,dh = \int_1^2 \frac{(p_N - p_T\,dh}{R'}.$$

Im allgemeinen ist R_K also nicht identisch mit $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$. Wir wollen R_K und R miteinander verknüpfen. Wir betrachten dazu das Gleichgewicht der kugelförmigen Kapillarschicht unter dem Einfluss der Drucke, bzw. der Flüssigkeit im Innern des Tröpfchens und des Dampfes ringsum auf ähnliche Weise, wie die Halbkugeln in dem berühmten Experiment von Otto von Guericke über den Luftdruck.

Wird die Dicke der Kapillarschicht durch ζ angegeben, und ist für einen Punkt der Kapillarschicht der Druck parallel der Oberfläche wieder durch p_T angedeutet, so finden wir als Bedingung für das Gleichgewicht:

---

[1]) G. Bakker, Ann. d. Phys. [4] 23, 549 (1907).

$$\left.\begin{aligned}\pi(R-{}^1\!/_2\zeta)^2 p_{\text{fl.}} - \pi(R+{}^1\!/_2\zeta)^2 p_{\text{df.}} &= -2\pi\int_1^2 p_T R' dh \\ &= -2\pi\int_1^2 p_T(R-{}^1\!/_2\zeta+h)dh\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Da die Dicke einer Kapillarschicht nur einzelne Millimikron beträgt, können wir in dem Falle, wo R von der Ordnung eines Mikrons oder grösser ist, die Glieder mit ζ^2/R^2 vernachlässigen und schreiben:

$$p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}} = \frac{2\zeta\left(\frac{p_{\text{fl.}}+p_{\text{df.}}}{2} - \overline{p}_T\right)^{1)}}{R}, \quad (4\text{a})$$

wo nun $\overline{p}_T$ der Mittelwert des Druckes p_T ist; also:

$$\overline{p}_T = \frac{1}{\zeta}\int_1^2 p_T dh.$$

Vernachlässigen wir deshalb die Grössen von der Ordnung $\frac{\zeta^2}{R^2}$ gegen die Einheit, und schreiben wir $\frac{p_{\text{fl.}}+p_{\text{df.}}}{2} = \mathfrak{p}$, so können wir aus (3) und (4a) folgern:

$$R : R_K = (\mathfrak{p} - \overline{p}_T) : (\overline{p}_N - \overline{p}_T). \quad (5)$$

Bei dieser Betrachtung könnten wir die Oberflächenspannung von Laplace ausdrücken durch das Integral:

$$H = \int_1^2 (p_N - p_T) dh \cdot$$

Wollen wir aber keine Vernachlässigungen zulassen, so müssen wir definieren, was wir unter der Oberfläche und Einheit der Oberfläche einer gekrümmten Kapillarschicht verstehen sollen, und es liegt vor der Hand, als „Oberfläche" der Kapillarschicht die Kugelfläche vom Radius $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$ zu wählen. Die Kapillarenergie H hat deshalb bei sehr starker Krümmung Bezug auf so viele kugelförmige Schichten

[1]) Wenn $\int_1^2 p_T dh^2$ durch $p'_T\zeta^2$ dargestellt wird, so ist die vollständige Gleichung:

$$(p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}})\left(1 + \frac{\zeta^2}{4R^2}\right) = \frac{2\zeta(\mathfrak{p} - \overline{p}_T)}{R} + (p_T - p'_T)\frac{\zeta^2}{R^2}; \quad \mathfrak{p} = \frac{p_{\text{fl.}} + p_{\text{df.}}}{2}.$$

gleicher Krümmung, dass die besagten Flächen eine Gesamtoberfläche Eins haben.

Nennen wir S die Oberfläche pro Einheit der Masse der Kapillarschicht(en). Durch jeden Punkt der kugelförmigen Kapillarschichten denken wir uns eine Kugelfläche konzentrisch mit den zugehörigen Tröpfchen. Punkte, wofür der Radius dieser Kugelflächen in verschiedenen Kapillarschichten denselben Wert haben, nennen wir homolog. Ist pro Masseeinheit die Summe der Oberflächen dieser Kugelflächen S' und der zugehörige Radius R', so hat man also: $S' : S_1 = R'^2 : R_1^2$, wenn S_1 die Gesamtoberfläche der Kugelflächen mit Radius R_1 darstellt. Betrachtet man nun die Kapillarenergie, als das Volumenintegral der Abweichungen von dem Gesetz von Pascal, so hat man deshalb:

$$HS = \int_1^2 S'(p_N - p_T)dh. \tag{6}$$

Setzen wir $R' = R_1 + h$, so ist: $S' : S_1 = (R_1 + h)^2 : R_1^2$, oder:

$$S' = S_1\left(1 + \frac{2h}{R_1} + \frac{h^2}{R_1^2}\right),$$

und die Kapillarenergie pro Einheit der Masse wird:

$$HS = S_1\int_1^2 (p_N - p_T)dh + \frac{S_1}{R_1}\int_1^2 (p_N - p_T)dh^2 + \frac{S_1}{3R_1^2}\int_1^2 (p_N - p_T)dh^3. \tag{7}$$

Setzen wir:

$$\int_1^2 p_N dh^2 = p'_N\zeta^2, \quad \int_1^2 p_T dh^2 = p'_T\zeta^2, \quad \int_1^2 p_N dh^3 = p''_N\zeta^3 \text{ und}$$

$$\int_1^2 p_T dh^3 = p''_T\zeta^3,$$

so wird der Ausdruck für HS:

$$HS = S_1(\overline{p_N} - \overline{p_T})\zeta + \frac{S_1}{R_1}(p'_N - p'_T)\zeta^2 + \frac{S_1}{3R_1^2}(p''_N - p''_T)\zeta^3. \tag{7a}$$

Nun ist: $\frac{S_1}{R_1^2} = \frac{S}{R^2}$ und (7) gibt nach einer einfachen Deduktion:

$$\left.\begin{aligned} H = (\overline{p_N} - \overline{p_T})\zeta - \frac{\zeta^2}{R}\left\{(\overline{p_N} - \overline{p_T}) - (p'_N - p'_T)\right\} \\ + \frac{\zeta^3}{R^2}\left\{\frac{\overline{p_N} - \overline{p_T}}{4} + \frac{p''_N - p''_T}{3} - \frac{p'_N - p'_T}{2}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Für den Wert $R = 1$ Mikron ist für Wasser bei Zimmertemperatur: $\frac{\zeta}{R} = \frac{1}{500}$ (rund) und deshalb: $\frac{\zeta^2}{R^2} = 4 \cdot 10^{-6}$. Ist also α eine Grösse von der Ordnung $\overline{p_N} - \overline{p_T}$, so hat man für Werte von R bis zu der Ordnung einer Wellenlänge des Lichtes:

$$H = (\overline{p_N} - \overline{p_T})\zeta - \frac{\alpha\zeta^2}{R}. \tag{9}$$

Die Gleichung von Kelvin wird deshalb:

$$p_{\mathfrak{fl}.} - p_{\mathfrak{d}a\mathfrak{f}.} = \frac{2(\overline{p_N} - \overline{p_T})\zeta}{R_K} - \frac{2\alpha\zeta^2}{R_K R}. \tag{10}$$

Da indessen R_K eine verwickelte Bedeutung hat, wollen wir einen ganz strengen Ausdruck für die Differenz: $p_{\mathfrak{fl}.} - p_{\mathfrak{d}a\mathfrak{f}.}$ aufstellen, wo die Krümmung allein durch R angegeben ist.

Zu diesem Ende schreiben wir Gleichung (2) in der Form:

$$(R_1 + h)dp_N = -2(p_N - p_T)dh \tag{2a}$$

und integrieren nach h zwischen o und ζ. Auf diese Weise findet man:

$$p_{\mathfrak{fl}.} - p_{\mathfrak{d}a\mathfrak{f}.} = \frac{(\mathfrak{p} + \overline{p_N} - 2\overline{p_T})\zeta}{R}. \tag{11}$$

Hierin ist nun: $\mathfrak{p} = \frac{p_{\mathfrak{fl}.} + p_{\mathfrak{d}a\mathfrak{f}.}}{2}$ und sind $\overline{p_N}$ und $\overline{p_T}$ wieder bzw. die Mittelwerte von p_N und p_T, d. h. $\frac{1}{\zeta}\int_1^2 p_N dh$ und $\frac{1}{\zeta}\int_1^2 p_T dh$.

Für schwache Krümmungen kann man $\mathfrak{p} = \overline{p_N}$ setzen und wird (11)

$$p_{\mathfrak{fl}.} - p_{\mathfrak{d}a\mathfrak{f}.} = \frac{2(\overline{p_N} - \overline{p_T})\zeta}{R},$$

während (10) sich in diesem Falle ändert in:

$$p_{\mathfrak{fl}.} - p_{\mathfrak{d}a\mathfrak{f}.} = \frac{2(\overline{p_N} - \overline{p_T})\zeta}{R_K}.$$

Wirklich kann man im letztern Falle $R = R_K$ stellen. (Vgl. 4a).

§ 3. Verdampfungswärme und Oberflächenspannung.

Wir denken uns so viele kugelschalförmige Kapillarschichten gleicher Krümmung, dass sie zusammen eine Masseeinheit bilden. Hierbei denken wir uns diese Kapillarschicht als Teile von kugelschalförmigen Kapillarschichten, welche Flüssigkeitströpfchen von gleichem Radius begrenzen. Wenn die Grössen, welche betrachtet werden, Beziehung haben

zu der homogenen flüssigen Phase, so wollen wir sie durch den Index 1 andeuten, während wir für die homogene dampfförmige Phase den Index 2 wählen. Wird das thermodynamische Potential durch μ angedeutet, so hat man also als Bedingung für das Gleichgewicht der Kapillarschichten:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{oder:} \quad \varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1 v_1 = \varepsilon_2 - T\eta_2 + p_2 v_2. \tag{12}$$

Bedeutet nun r die Verdampfungswärme bei dem Übergang der flüssigen Phase im Innern des Tröpfchens zu der des Dampfes, so ist also:

$$r = T(\eta_2 - \eta_1) = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1. \tag{13}$$

Die Materie der gleich gekrümmten Kapillarschichten ist bestimmt durch zwei Parameter. Für einen dieser Parameter wählen wir die Temperatur, während wir den zweiten Parameter unbestimmt lassen.

Wir differenzieren (13), während der zweite Parameter konstant bleibt[1]), und erhalten:

$$\frac{dr}{dT} = \frac{d\varepsilon_2}{dT} - \frac{d\varepsilon_1}{dT} + p_2 \frac{dv_2}{dT} - p_1 \frac{dv_1}{dT} + v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT}. \tag{14}$$

Wenn wir die spezifische Wärme bei konstantem Parameter durch c andeuten, so ist:

$$c_1 = \frac{d\varepsilon_1}{dT} + p_1 \frac{dv_1}{dT} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{d\varepsilon_2}{dT} + p_2 \frac{dv_2}{dT}.$$

Deshalb:

$$\frac{dr}{dT} = c_2 - c_1 + v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT}. \tag{15}$$

Anderseits folgt aus:

$$\frac{r}{T} = \eta_2 - \eta_1: \quad \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = c_2 - c_1. \tag{16}$$

(15) und (16) geben also:

$$\frac{r}{T} = v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT}. \tag{17}$$

In dem besondern Fall, dass die Krümmung Null ist, wird $p_2 = p_1$ und erhalten wir aus (17) die bekannte Gleichung:

$$\frac{r}{v_2 - v_1} = T \frac{dp_1}{dT},$$

wo jetzt p_1 den „gewöhnlichen" Dampfdruck darstellt.

Gleichung (17) kann folgenderweise geschrieben werden:

$$\frac{2r}{(v_2 - v_1)T} = \frac{dp_1}{dT} + \frac{dp_2}{dT} + \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\left(\frac{dp_2}{dT} - \frac{dp_1}{dT}\right). \tag{18}$$

[1]) Da es hier keine Verwechslung geben kann, wollen wir die Differentialquotienten (welche partiell sind) ohne Index schreiben.

Nach Kelvin ist weiter:

$$p_1 - p_2 = \frac{2H}{R_K}. \tag{19}$$

Differenzieren wir (19) bei konstantem R_K, und wählen wir in Gleichung (18) R_K als zweiten Parameter, so finden wir aus (19):

$$\frac{dp_1}{dT} - \frac{dp_2}{dT} = \frac{2}{R_K}\frac{dH}{dT} \tag{20}$$

und aus (18) leicht:

$$r = (v_2 - v_1)\,T\frac{d\mathfrak{p}}{dT} - \frac{2\mathfrak{v}}{R_K}\,T\frac{dH}{dT}, \tag{21}$$

wo:

$$\frac{p_1 + p_2}{2} = \mathfrak{p} \quad \text{und} \quad \frac{v_1 + v_2}{2} = \mathfrak{v}$$

gesetzt ist.

Für $R_K = \infty$, d. h. wenn Flüssigkeit und Dampf von einer ebenen Kapillarschicht getrennt sind, wird $p_1 = p_2 = \mathfrak{p}$, und verschwindet das letzte Glied, so erhalten wir die bekannte Gleichung:

$$r = (v_2 - v_1)\,T\frac{dp_1}{dT}.$$

Wenn p' den Druck der theoretischen Isotherme darstellt, setzen wir:

$$p = \frac{1}{v_2 - v_1}\int_1^2 p'dv,$$

oder da:

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 = \int_1^2 p'dv \quad : \quad \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1} = p.$$

Leicht überzeugt man sich von der Identität:

$$\mathfrak{p} - p = \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\,\frac{p_1 - p_2}{2}.$$

Also wenn $v_2 - v_1$ durch u ersetzt wird:

$$\mathfrak{p}u - pu = (v_1 + v_2)\frac{H}{R_K}.$$

Durch Substitution in (21):

$$r_i = r - pu = u\left(T\frac{d\mathfrak{p}}{dT} - \mathfrak{p}\right) + \frac{2\mathfrak{v}}{R_K}\left(H - T\frac{dH}{dT}\right)^{1)}, \tag{22}$$

wo r_i die innere Verdampfungswärme bedeutet.

---

[1]) Ist a der Koeffizient des Laplaceschen Ausdruckes für den Molekulardruck $a\varrho^2$, und ist der thermische Druck von der Form $Tf(v)$, so ist:

$$r_i = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)(\varrho_1 - \varrho_2).$$

Auch folgenderweise könnte man (22) ableiten. (17) gibt unmittelbar:

$$r_i = r - pu = v_2\left(T\frac{dp_2}{dT} - p_2\right) - v_1\left(T\frac{dp_1}{dT} - p_1\right),$$

aber das letzte Glied dieser Gleichung kann geschrieben werden:

$$\frac{v_2 - v_1}{2}\left\{T\frac{d(p_1+p_2)}{dT} - (p_1+p_2)\right\} - \frac{v_1+v_2}{2}\left\{T\frac{d(p_1-p_2)}{dT} - (p_1-p_2)\right\}.$$

Im Zusammenhang mit (20) und (19) erhält man nun sofort (22). Die Identität:

$$\mathfrak{p} - p = \frac{v_1+v_2}{v_2-v_1}\,\frac{p_1-p_2}{2}$$

gibt durch Differentiation nach T bei konstantem zweiten Parameter:

$$\frac{d(\mathfrak{p}-p)}{dT} = \frac{v_1+v_2}{v_2-v_1}\,\frac{d}{dT}\left(\frac{p_1-p_2}{2}\right) + \frac{p_1-p_2}{2}\,\frac{d}{dT}\left\{\frac{v_1+v_2}{v_2-v_1}\right\}. \tag{23}$$

(23) und (18) geben deshalb allgemein:

$$\frac{r}{u} - T\frac{dp}{dT} = \frac{H}{R_K}\,T\frac{d}{dT}\left\{\frac{v_1+v_2}{v_2-v_1}\right\}. \tag{24}$$

Für die **ebene** Kapillarschicht ist $R_K = \infty$ und wird p der „gewöhnliche" Dampfdruck; wir finden also wieder die bekannte Gleichung:

$$\frac{r}{u} = T\frac{dp}{dT}.$$

Wählen wir in der Gleichung (24) als zweiten Parameter das Verhältnis $\frac{v_1}{v_2}$, so wird das rechte Glied Null, und man findet für die **gekrümmte** Kapillarschicht:

$$\frac{r}{u} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\frac{v_1}{v_2} = \text{konstant}}. \tag{25}$$ [1]

In den bekannten Gleichungen von **Kelvin**:

$$\left.\begin{aligned} p_{\text{fl.}} &= p_s + \frac{\bar{\varrho}_1}{\varrho_1 - \varrho_2}\,\frac{2H}{R_K} \\ p_{\text{df.}} &= p_s + \frac{\bar{\varrho}_2}{\varrho_1 - \varrho_2}\,\frac{2H}{R_K} \end{aligned}\right\}, \tag{26}$$

und:

wo p_s den gewöhnlichen Dampfdruck darstellt, während $p_{\text{fl.}}$ und $p_{\text{df.}}$ resp. die Drucke darstellen, welche hier durch p_1 und p_2 angedeutet sind,

---

[1]) Die Differentiation von $p = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1}$ gibt hier $\left(v_2\frac{dp_2}{dT} - v_1\frac{dp_1}{dT}\right)\Big/(v_2 - v_1)$, und wir finden (17) zurück.

stellen bekanntlich $\overline{\varrho_1}$ und $\overline{\varrho_2}$ Mittelwerte dar. Diesen Gleichungen lassen sich nun zwei andere zur Seite stellen.

Die Identitäten:

$$p_{\text{fl.}} - p = \frac{v_2}{v_2 - v_1}(p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}})$$

und

$$p_{\text{df.}} - p = \frac{v_1}{v_2 - v_1}(p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}})$$

geben sofort:

$$p_{\text{fl.}} = p + \frac{\varrho_1}{\varrho_1 - \varrho_2}\frac{2H}{R_K} \quad \text{und} \quad p_{\text{df.}} = p + \frac{\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}\frac{2H}{R_K}, \tag{27}$$

und in diesen Gleichungen ist nun p ein Mittelwert[1]), während ϱ_1 und ϱ_2 bzw. die Densitäten der flüssigen und dampfförmigen Phasen darstellen. Für messbare Krümmungen können wir p durch den gewöhnlichen Dampfdruck ersetzen.

§ 4. Die Energiegleichung der Kapillarschicht.

Sind x und $1-x$ die Quantitäten der Flüssigkeit und des Dampfes, welche ohne Volumen- und Masseänderung die Kapillarschicht gebildet haben, und ist v das spezifische Volumen der Kapillarschicht, so hat man:

$$\frac{x}{\varrho_1} + \frac{1-x}{\varrho_2} = v,$$

oder:

$$x = \frac{\varrho_1 - v\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad \text{und} \quad 1 - x = \frac{v\varrho_1\varrho_2 - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

Pro Einheit der Masse der Kapillarschicht ist also die freie Energie, welche durch die homogenen Phasen geliefert sind:

$$\frac{\varrho_1 - v\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}(\mu_1 - p_1 v_1) + \frac{v\varrho_1\varrho_2 - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}(\mu_1 - p_2 v_2)$$

$$= \mu_1 + \frac{p_2 - p_1}{\varrho_1 - \varrho_2} + v\frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{v_2 - v_1}.$$

Wie oben bemerkt, hat man:

$$\frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1} = \frac{1}{v_2 - v_1}\int_1^2 p' dv = p.$$

Der letzte Ausdruck wird deshalb:

$$\mu_1 - \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} - pv. \tag{28}$$

---

[1]) $p = \frac{1}{v_2 - v_1}\int_1^2 p' dv$, wenn p' den Druck der theoretischen Isotherme darstellt. (Vgl. oben.)

Ist also S die Oberfläche der Kapillarschicht pro Masseeinheit, so wird die freie Energie der Kapillarschicht gegeben durch:

$$\varepsilon - T\eta = \mu_1 - \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} - pv + HS. \tag{29}$$

Denn was man gewöhnlich die Kapillarenergie pro Einheit der Masse nennt und durch HS darstellt, ist die Differenz zwischen $\varepsilon - T\eta$ und dem Ausdruck (28).

Weiter ist:

$$\mu_1 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - T\frac{\eta_1 + \eta_2}{2} + \frac{p_1 v_1 + p_2 v_2}{2}.$$

Nach einer einfachen Deduktion wird (29) also:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - T\left(\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}\right) + p\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) = HS. \tag{30}$$

Für eine ebene Kapillarschicht wird p der gewöhnliche Dampfdruck, und wir finden die bzw. Gleichung für diesen Fall zurück, wie wir schon vorher gefunden haben[1]).

Die Gleichung:

$$\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = -S\frac{dH}{dT} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r}{uT}\ ^{2)}, \tag{31}$$

wo $u = v_2 - v_1$ die Differenz zwischen den spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes darstellt, finden wir auf ganz ähnliche Weise, wie vorher die bzw. Gleichung für die ebene Kapillarschicht. Aus Gleichung (30) und (31) können wir nun auf folgende Weise die Energiegleichung ableiten.

Durch Differentiation finden wir:

$$\left.\begin{aligned} & d\varepsilon - Td\eta - {}^1\!/_2\,(d\varepsilon_1 - Td\eta_1) - {}^1\!/_2\,(d\varepsilon_2 - Td\eta_2) \\ & -\left(\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}\right)dT + d\left\{p\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\right\} = HdS + SdH \end{aligned}\right\}. \tag{32}$$

Durch Substitution von dem Ausdruck (31) für $\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}$ und da:

$$d\varepsilon_1 - Td\eta_1 = -p_1 dv_1 \quad \text{und} \quad d\varepsilon_2 - Td\eta_2 = -p_2 dv_2:$$

$$d\varepsilon - Td\eta - HdS = -{}^1\!/_2\,p_1 dv_1 - {}^1\!/_2\,p_2 dv_2$$
$$+\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\left(\frac{r}{uT}dT - dp\right) - pd\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right).$$

---

[1]) G. Bakker, Ann. d. Phys. [4] **17**, 492 (1905).

[2]) G. Bakker, Ann. d. Phys. [4] **17**, 496 (1905). [Gleichung (37) und (38).] Bei der jetzigen Betrachtung wird der zweite Parameter als eine Konstante betrachtet.

Nun war:

$$\frac{r}{uT} - \frac{dp}{dT} = \frac{p_1 - p_2}{2} \frac{d}{dT}\left(\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right)$$

[vgl. oben Gleichung (24)].

Deshalb:

$$d\varepsilon - T d\eta - H dS = {}^1\!/_2 (p - p_1) dv_1 + {}^1\!/_2 (p - p_2) dv_2$$
$$+ \frac{p_1 - p_2}{2} v d\left(\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right) - \frac{p_1 - p_2}{2} \frac{v_1 + v_2}{2} d\left(\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right)$$
$$+ \frac{p_1 - p_2}{2} \frac{v_1 - v_2}{v_2 - v_1} dv - \mathfrak{p} dv;$$

wo:

$$\mathfrak{p} = \frac{p_1 + p_2}{2};$$

denn:

$$\mathfrak{p} - p = \frac{p_1 - p_2}{2} \cdot \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}.$$

Nun ist:

$$p_1 - p = \frac{v_2}{v_2 - v_1}(p_1 - p_2) \quad \text{und} \quad p_2 - p = \frac{v_1}{v_2 - v_1}(p_1 - p_2),$$

und wir erhalten:

$$T d\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p} dv - H dS - \frac{p_1 - p_2}{2} d\left\{v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\}$$
$$+ \frac{p_1 - p_2}{2}\left\{\frac{v_2 dv_1 + v_1 dv_2}{v_2 - v_1} + \frac{v_1 + v_2}{2} d\left(\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right)\right\}.$$

Weiter ist:

$$\frac{v_2 dv_1 + v_1 dv_2}{v_2 - v_1} + \frac{v_1 + v_2}{2} d\left(\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right) = \frac{2 v_2^2 dv_1 - 2 v_1^2 dv_2}{(v_2 - v_1)^2} = d\left(\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1}\right).$$

Die Energiegleichung wird deshalb:

$$T d\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p} dv - H dS + \frac{p_1 - p_2}{2} d\left\{\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\}. \quad (33)$$

Für die ebene Kristallschicht ist $p_1 = p_2 =$ Dampfdruck (gewöhnlicher) und Gleichung (33) wird:

$$T d\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p} dv - H dS. \quad (34)$$

Der Zustand der ebenen Kapillarschicht ist durch einen Parameter vollständig bestimmt. Dieser Parameter ist hier die Temperatur, und wir können (34) auch schreiben:

$$T \frac{d\eta}{dT} = c = \frac{d\varepsilon}{dT} + \mathfrak{p} \frac{dv}{dT} - H \frac{dS}{dT}. \quad (34\text{a})$$

Ebenso kann (33) wie folgt geschrieben werden:

$$T \frac{d\eta}{dT} = c = \frac{d\varepsilon}{dT} + \mathfrak{p} \frac{dv}{dT} - H \frac{dS}{dT} + \frac{H}{R_K} \frac{d}{dT}\left\{\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\} (33\text{a})$$

wo nun die Differentialquotienten partiell sind (bei konstantem zweiten Parameter). Wählen wir z. B. als zweiten Parameter das Verhältnis v_1/v_2, so finden wir leicht mit Hilfe der Identität (siehe oben)

$$\mathfrak{p} - p = \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \frac{p_1 - p_2}{2}: \quad c = \frac{d\varepsilon}{dT} + p\frac{dv}{dT} - H\frac{dS}{dT}. \quad (33\text{b})$$

Schon oben fanden wir in diesem Falle:

$$\frac{r}{u} = T\frac{dp}{dT}, \quad (25)$$

d. h.: Die Energiegleichung für die gekrümmte Kapillarschicht und die Energiegleichung, welche die Zustände der bzw. homogenen Phase verknüpft, nimmt dieselbe Gestalt an, als für die ebene Kapillarschicht, falls man als zweiten Parameter das Verhältnis zwischen den spezifischen Volumina der zwei bzw. homogenen Phasen wählt. Wenn wir im folgenden nichts weiter definieren, so wollen wir aber immer den Radius $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$ als zweiten Parameter betrachten.

Gleichung (34) lässt sich auch einfach unmittelbar ableiten. Denn ist ζ die Dicke der ebenen Kapillarschicht, und stellt $\mathfrak{p}$ den Dampfdruck dar, so ist $S\mathfrak{p}d\zeta$ die durch $\mathfrak{p}$ getane Arbeit, während $\overline{p_T}\zeta dS$ die durch $\overline{p_T}$ gelieferte Arbeit darstellt. Deshalb: $Td\eta = d\varepsilon + S\mathfrak{p}d\zeta + \overline{p_T}\zeta dS$. Nun ist aber $H = (\overline{p_N} - \overline{p_T})\zeta$ und $v = \zeta S$. Deshalb erhalten wir:

$$Td\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p}dv - \mathfrak{p}\zeta dS + \overline{p_T}\zeta dS.$$

Weiter ist für die ebene Kapillarschicht: $p_1 = p_2 = \mathfrak{p} = \overline{p_N} =$ gewöhnlicher Dampfdruck.

Also: $$Td\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p}dv - (\overline{p_N} - \overline{p_T})\zeta dS,$$

oder: $$Td\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p}dv - HdS. \quad (34)$$

Für die gekrümmte Kapillarschicht können wir auch ohne Hilfe der Gleichungen (30) und (31) die Energiegleichung aufstellen.

Sind wie oben S_1, S und S_2 die Gesamtoberflächen, welche gehören zu den Radii R_1, R und R_2, so hat man für die Arbeit durch p_1 und p_2 geleistet:

$$S_2 p_2 (dR + {}^1\!/_2 d\zeta) - S_1 p_1 (dR - {}^1\!/_2 d\zeta).$$

Für unveränderliche R also:

$${}^1\!/_2 S_2 p_2 d\zeta + {}^1\!/_2 S_1 p_1 d\zeta.$$

Weiter ist:

$$S_1 = \left(1 - \frac{\zeta}{R} + \frac{\zeta^2}{4R^2}\right)S \quad \text{und:} \quad S_2 = \left(1 + \frac{\zeta}{R} + \frac{\zeta^2}{4R^2}\right)S.$$

Die durch p_1 und p_2 geleistete Arbeit wird deshalb:

$$\mathfrak{p}S\left(1+\frac{\zeta^2}{4R^2}\right)d\zeta - {}^1/_2(p_1-p_2)\frac{\zeta S}{R}d\zeta.$$

Für Werte von R von der Ordnung eines Mikrons ist $p_1 - p_2$ von der Ordnung $^1/_{1000}$ gegen $\mathfrak{p}$. Für Werte von R von der Ordnung einer Wellenlänge des Lichtes oder grösser, können wir für die betrachtete Arbeit also setzen: $\mathfrak{p}sd\zeta$.

Die Arbeit durch den Druck p_T (in einer Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht) geleistet, wird:

$$\Sigma ds_1 p_T dh\left(1+\frac{2h}{R_1}+\frac{h^2}{R_1^2}\right) = ds_1\zeta\overline{p_T} + \frac{ds_1}{R_1}\zeta^2 p'_T, \tag{35}$$

wo $p'_T = \frac{1}{\zeta^2}\int_1^2 p_T dh^2$ und die Glieder mit $\frac{h^2}{R_1^2}$ wieder vernachlässigt werden. Um einen Ausdruck für p'_T zu finden, multiplizieren wir Gleichung (2a) [unten Gleichung (10)] mit h und integrieren nach h. Auf diese Weise finden wir:

$$R_1\zeta p_2 - R_1\overline{p_N}\zeta + \zeta^2 p_2 = p'_T\zeta^2,$$

oder, da:

$$R_1 = R - {}^1/_2\zeta:$$

$$p'_T\zeta^2 = R\zeta\left(1+\frac{\zeta}{2R}\right)p_2 - R\zeta\left(1-\frac{\zeta}{2R}\right)\overline{p_N}.$$

Durch Substitution in (35):

$$ds_1\zeta p_T + \frac{ds_1}{R_1}R\zeta\left(1+\frac{\zeta}{2R}\right)p_2 - \frac{ds_1}{R_1}R\zeta\left(1-\frac{\zeta}{2R}\right)\overline{p_N}.$$

Weiter ist:

$$S_1 = S\left(1-\frac{\zeta}{R}+\frac{\zeta^2}{4R^2}\right) \quad \text{und:} \quad \frac{R_1}{R_2} = 1-\frac{\zeta}{2R}.$$

Vernachlässigen wir wieder die Glieder mit $\frac{\zeta^2}{4R^2}$, so erhalten wir für die Arbeit von $\overline{p_T}$:

$$p_2\zeta ds - \left(1-\frac{\zeta}{R}\right)\zeta\left(\overline{p_N}-\overline{p_T}\right)ds,$$

und die ganze Arbeit wird:

$$\mathfrak{p}Sd\zeta + p_2\zeta ds - \left(1-\frac{\zeta}{R}\right)\zeta\left(\overline{p_N}-\overline{p_T}\right)ds. \tag{36}$$

Für die ebene Kapillarschicht ist $\mathfrak{p} = p_1 = p_2$ und $v = \zeta S$, während $\zeta(\overline{p_N}-\overline{p_T})$ die Kapillarkonstante darstellt. In diesem Falle wird (36) wieder:

$$\mathfrak{p}dv - Hds.$$

Die Energiegleichung für die gekrümmte Kapillarschicht wird deshalb:

$$Td\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p}sd\zeta + p_2\zeta ds - \left(1 - \frac{\zeta}{R}\right)\zeta(\overline{p_N} - \overline{p_T})ds, \tag{37}$$

wobei nun R als eine Konstante betrachtet werden muss.

Wenn wir Gleichung (2a) in der Form:

$$(R_2 - h)dp_N = 2(p_N - p_T)dh$$

geschrieben hätten und also dh in dem entgegengesetzten Sinn genommen hätten wie oben, so würden wir für die äussere Arbeit von $\overline{p_T}$ gefunden haben:

$$ds\left(1 + \frac{\zeta}{R}\right)\zeta\overline{p_T} + p_1\zeta ds - ds\zeta p_N\left(1 + \frac{\zeta}{R}\right).$$

Die ganze äussere Arbeit kann deshalb auch ausgedrückt werden durch:

$$\mathfrak{p}sd\zeta + p_1\zeta ds - \left(1 + \frac{\zeta}{R}\right)\zeta\left(\overline{p_N} - \overline{p_T}\right)ds, \tag{38}$$

oder, wenn wir die halbe Summe von (36) und (38) nehmen:

$$\mathfrak{p}(sd\zeta + \zeta ds) - \zeta(\overline{p_N} - \overline{p_T})ds. \tag{39}$$

Für die ebene Kapillarschicht also wieder:

$$\mathfrak{p}dv - Hds.$$

Die Gleichung von (36) und (38) gibt:

$$(p_1 - p_2) = \frac{2\zeta}{R}(\overline{p_N} - \overline{p_T}).$$

Vorher ist die strenge Beziehung:

$$p_1 - p_2 = \frac{(\mathfrak{p} + \overline{p_N} - 2\overline{p_T})\zeta}{R} \tag{11}$$

abgeleitet. Unsere Vernachlässigung besagt also, dass $\mathfrak{p} = \overline{p_N}$ gesetzt wird.

Die Energiegleichung der gekrümmten Kapillarschicht unter der besagten Vernachlässigung wird deshalb:

$$\left.\begin{aligned} Td\eta &= d\varepsilon + \mathfrak{p}(sd\zeta + \zeta ds) - \zeta(\overline{p_N} - \overline{p_T})ds \\ &= d\varepsilon + \mathfrak{p}(sd\zeta + \zeta ds) - \frac{R}{2}(p_1 - p_2)ds. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Für eine Kugelschale ist, wenn $R = \dfrac{R_1 + R_2}{2}$ und ζ die Dicke darstellt:

$$v = s\zeta + {}^1\!/_3 s\frac{\zeta^2}{R}$$

und

$$dv = sd\zeta + \zeta ds + {}^1\!/_3\frac{\zeta^2}{R}ds + {}^2\!/_3\frac{s\zeta}{R}d\zeta.$$

Weiter ist:

$$p_1 - p_2 = \frac{2H}{R_K}.$$

(40) kann deshalb geschrieben werden:

$$Td\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p}dv - \frac{R}{R_K}Hds - {}^1/_3\frac{\zeta^2}{R}\mathfrak{p}ds - {}^2/_3\frac{s\zeta}{R}\mathfrak{p}ds. \qquad (40a)$$

(33) und (40a) geben deshalb:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{R}{R_K} - 1\right)Hds + {}^1/_3\frac{\zeta^2}{R}\mathfrak{p}ds + {}^2/_3\frac{\zeta s}{R}\mathfrak{p}d\zeta \\ = \frac{p_1 - p_2}{2}d\left\{\frac{2v_1v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\}\end{aligned}\right\} \qquad (41)$$

Für die ebene Kapillarschicht wird $R = R_K = \infty$ und lim $\frac{R - R_K}{R_K} = 0$. Ebenfalls: lim $(p_1 - p_2) = 0$. Für schwache Krümmungen können wir aber aus (41) nichts weiteres schliessen. Denn, sobald wir $\frac{\zeta}{R}$ gegen Eins vernachlässigen, müssen wir auch $p_1 - p_2$ gegen $\mathfrak{p}$ vernachlässigen. So ist z. B. für Wasser bei Zimmertemperatur $p_1 - p_2$ von der Grössenordnung ${}^1/_{1000}\mathfrak{p}$, wenn:

$$\frac{\zeta}{2R} = {}^1/_{1000}$$

(ζ ist für Wasser bei Zimmertemperatur rund zwei Millimikron).

§ 5. Die ebene Kapillarschicht, betrachtet als Grenzfall einer zylindrischen von sehr schwacher Krümmung.

Die Formeln vereinfachen sich, wenn man statt einer kugelschalförmigen eine zylindrische Kapillarschicht betrachtet. Die Bedingung für das Gleichgewicht gibt z. B. statt Gleichung (11), § 1, die einfachere:

$$p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}} = \frac{(\mathfrak{p} - \overline{p_T})\zeta}{R}, \qquad (42)$$

falls die Flüssigkeit sich im Innern der Kapillarschicht befindet. Hat die zylindrische Kapillarschicht dagegen ihre konkave Seite nach dem Dampf hin, so erhält man:

$$p_{\text{df.}} - p_{\text{fl.}} = \frac{(\mathfrak{p} - \overline{p_T})\zeta}{R}. \qquad (43)$$

Um Gleichung (42) abzuleiten, betrachten wir die zylindrische Kapillarschicht einfach als ein Rohr unter dem Einfluss eines innern Druckes $p^{\text{fl.}}$ und eines äussern Druckes $p_{\text{df.}}$. Statt $p_{\text{fl.}}$ und $p_{\text{df.}}$ wollen

wir wieder setzen p_1 und p_2. Werden die bzw. Grössen durch denselben Buchstaben angegeben als bei der kugelschalförmigen Kapillarschicht und ist z die Gesamtlänge der zylindrischen Kapillarschichten gleicher Krümmung, so gibt die Bedingung für das Gleichgewicht unmittelbar:

$$2R_1 z p_1 - 2R_2 z p_2 = -z\int_1^2 p_T dh \tag{44}$$

oder:

$$2(R - {}^1\!/_2\zeta)p_1 - 2(R + {}^1\!/_2\zeta)p_2 = -\overline{p}_T\zeta$$

oder:

$$p_1 - p_2 = \frac{\zeta(\mathfrak{p} - \overline{p}_T)}{R}, \tag{42}$$

wo R wieder die halbe Summe $\frac{R_1 + R_2}{2}$ des innern, bzw. äussern Radius darstellt. Auch folgender Weise können wir (42) ableiten.

Da für eine zylindrische Kapillarschicht die Krümmung $\frac{1}{R}$ ist und also nur die Hälfte von der Krümmung einer kugelschalförmigen Kapillarschicht, so haben wir hier statt Gleichung (2a):

$$dp_N(R_1 + h) = -(p_N - p_T)\,dh. \tag{45}$$

Durch Integration nach h:

$$R_1(p_2 - p_1) + \zeta p_2 - \int_1^2 p_N dh = -\int_1^2 p_N dh + \int_1^2 p_T dh$$

oder:

$$(R - {}^1\!/_2\zeta)(p_2 - p_1) + \zeta p_2 = \overline{p}_T\zeta$$

oder:

$$R(p_1 - p_2) = \zeta(\mathfrak{p} - \overline{p}_T). \tag{42}$$

Um die Energiegleichung abzuleiten, berechnen wir erstens die äussere Arbeit. Die Kapillarschicht ist wieder durch zwei Parameter bestimmt, und wir denken uns die Temperatur variabel, während $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$ als eine Konstante betrachtet wird.

Die Arbeit von p_1 und p_2 wird:

$${}^1\!/_2 s_2 p_2 d\zeta + {}^1\!/_2 s_1 p_1 d\zeta,$$

oder, da:

$$s_2 = s\left(1 + \frac{\zeta}{4R}\right) \quad \text{und} \quad s_1 = s\left(1 - \frac{\zeta}{2R}\right),$$

$$\mathfrak{p} s d\zeta + \frac{\zeta}{2R} s d\zeta (p_2 - p_1). \tag{46}$$

Die Arbeit, durch den Druck p_T parallel der Oberfläche der Kapillarschicht geleistet, wird weiter:

$$\Sigma ds_1 p_T dh\left(1+\frac{h}{R_1}\right)^{1)} = ds_1\zeta\bar{p}_T + \frac{ds_1}{2R_1}p'_T\zeta^2$$
$$= ds\left(1-\frac{\zeta}{2R}\right)\zeta\bar{p}_T + \frac{ds}{2R}p'_T\zeta^2,$$

wo wieder wie oben:

$$p'_T\zeta^2 = \int_1^2 p_T dh^2.$$

Die ganze auswendige Arbeit wird also:

$$\mathfrak{p}sd\zeta - \frac{\zeta}{4R}sd\zeta(p_1-p_2) + ds\left(1-\frac{\zeta}{2R}\right)\zeta\bar{p}_T + \frac{ds}{2R}p'_T\zeta^2. \tag{47}$$

Durch Multiplikation von (45) durch h und Integration findet man leicht:

$$R(p_2-\bar{p}_N) + {}^1/_2\,\zeta p_N + {}^1/_2\,\zeta p_2 = {}^1/_2\,p'_N\zeta + {}^1/_2\,p'_T\zeta, \tag{48}$$

wo:

$$p'_N = \frac{1}{\zeta^2}\int_1^2 p_N dh^2.$$

Die Kapillarenergie pro Einheit der Masse oder das Volumenintegral der Abweichung $p_N - p_T$ von dem Gesetz von Pascal ist:

$$HS = \int_1^2 S'(p_N-p_T)dh = S_1\int_1^2\left(1+\frac{h}{R_1}\right)(p_N-p_T)dh$$
$$= S\left(1-\frac{\zeta}{2R}\right)\zeta(\bar{p}_N-\bar{p}_T) + \frac{S}{2R}\zeta^2(p'_N-p'_T)$$

oder:

$$H = \zeta(\bar{p}_N-\bar{p}_T) - \frac{\zeta^2}{2R}\{(\bar{p}_N-\bar{p}_T)-(p'_N-p'_T)\}. \tag{49}$$

Aus (48) und (49) findet man leicht durch Elimination von p'_N:

$$\zeta p'_T = (R+{}^1/_2\zeta)p_2 - (R-{}^1/_2)\bar{p}_T - \frac{R}{\zeta}H. \tag{50}$$

Der Ausdruck für die geleistete Arbeit wird also:

$$\left.\begin{array}{l}\mathfrak{p}sd\zeta + {}^1/_2 ds\,\zeta p_2 + {}^1/_2 ds\,\zeta\bar{p}_T - {}^1/_2 Hds + \dfrac{\zeta}{4R}sd\zeta(p_2-p_1)\\ \quad + \dfrac{\zeta ds}{2R}\{{}^1/_2\,\zeta p_2 - {}^1/_2\,\zeta\bar{p}_T\}\end{array}\right\}. \tag{51}$$

Nun ist: $\bar{p}_T\zeta = (R+{}^1/_2\,\zeta)p_2 - (R-{}^1/_2\,\zeta)p_1$ (42)

Durch Substitution in (51) also:

$$\left.\begin{array}{l}\mathfrak{p}(sd\zeta+\zeta ds) - {}^1/_2 Hds - {}^1/_2 Rds(p_1-p_2)\\ \qquad - \dfrac{\zeta}{8R}(p_1-p_2)\{2sd\zeta+\zeta ds\}\end{array}\right\}. \tag{52}$$

---

[1]) Denn: $ds' = 2\pi R'dz$. Also: $\Sigma 2\pi R'dhp_T dz = \Sigma ds' p_T dh$.

Weiter ist:

$$v = \pi(R_2^2 - R_1^2)z = \pi\zeta(R_1 + R_2)z = 2\pi\zeta R z = s\zeta$$

oder:

$$dv = s d\zeta + \zeta ds.$$

Der Ausdruck für die Arbeit wird deshalb:

$$\left(p_1 - p_2 = \frac{H}{R_K}\right)$$

$$\mathfrak{p} dv - {}^1\!/_2 H \frac{R_K + R}{R_K} ds - \frac{H\zeta}{4RR_K} dv + \frac{\zeta^2}{8RR_K} H ds. \tag{53}$$

Für R gleich oder grösser als eine Wellenlänge des Lichtes können die letzten zwei Glieder vernachlässigt werden, denn sie sind von der Ordnung $\frac{\zeta^2}{R^2} H ds$. Die Energiegleichung wird aber ohne Vernachlässigung:

$$T d\eta = p\varepsilon + \mathfrak{p} dv - {}^1\!/_2 H\left(1 + \frac{R}{R_K}\right) ds - \frac{p_1 - p_2}{2} d\frac{\zeta v}{4R}\,^{1)}. \tag{54}$$

Die Betrachtungen, welche uns Gleichung (30) und (31) geliefert haben, können auch auf eine zylindrische Kapillarschicht angewendet werden. Ganz auf dieselbe Weise wie in § 3 finden wir wieder:

$$T d\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p} dv - H ds + \frac{p_1 - p_2}{2} d\left\{\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\}. \tag{33}$$

(33) und (54) geben also:

$$ds(R_K - R) = d\left\{\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\} + \frac{1}{4R} d(\zeta v). \tag{55}$$

$R_K - R$ ist notwendig ein Bruchteil von ζ, und da ζds von derselben Ordnung als dv ist, schreiben wir besser:

$$\zeta ds \frac{R_K - R}{\zeta} = d\left\{\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\} + \frac{1}{4R} d(\zeta v). \tag{56}$$

Anderseits haben wir:

$$2v \frac{\overline{\overline{p_N}} - \mathfrak{p}}{p_1 - p_2} = \frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}, \tag{57}$$

wo:

$$\overline{\overline{p_N}} = \frac{1}{\zeta s}\int_1^2 s' p_N dh. \tag{58}$$

Diese Beziehung beweisen wir in folgender Weise.

Bei der Bildung der Masseeinheit der Kapillarschicht waren die Quantitäten Flüssigkeit und Dampf, welche die Materie der Kapillarschicht geliefert haben (vgl. oben):

$$\frac{\varrho_1 - v\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad \text{und} \quad \frac{v\varrho_1\varrho_2 - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

[1]) Denn: $\zeta(2s d\zeta + \zeta ds) = \zeta(dv + s d\zeta) = \zeta dv + v d\zeta = d(v\zeta)$.

Die verschwundene freie Energie ist also:

$$-\left\{\frac{\varrho_1 - v\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} p_1 v_1 + \frac{v\varrho_1\varrho_2 - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} p_2 v_2\right\} = -\left\{\frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} + v\frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1}\right\}$$

$$= -\left\{\frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} + pv\right\}$$

[vgl. (28)].

Stellt $\bar{\varrho}$ den mittlern Wert der Dichte der Kapillarschicht dar, d. h. ist $\bar{\varrho} = \frac{1}{v}$, so können wir den letzten Ausdruck auch schreiben:

$$-\left\{p + \frac{\bar{\varrho}}{\varrho_1 - \varrho_2}(p_1 - p_2)\right\} v. \tag{59}$$

Wenn wieder $\bar{p}_T$ den mittlern Druck parallel der Oberfläche der Kapillarschicht darstellt, können wir $-\bar{\bar{p}}_T v$ betrachten als die gewonnene freie Energie pro Einheit der Masse. Die Änderung der freien Energie bei der Bildung der Kapillarschicht, d. h. die Kapillarenergie HS pro Einheit der Masse wird deshalb:

$$HS = \left\{p + \frac{\bar{\varrho}}{\varrho_1 - \varrho_2}(p_1 - p_2) - \bar{\bar{p}}_T\right\} v, \tag{60}$$

wo:

$$\bar{\bar{p}}_T = \frac{1}{\zeta s}\int_1^2 s' p_T \, dh.$$

Anderseits ist:

$$HS = (\bar{\bar{p}}_N - \bar{\bar{p}}_T) v$$

und deshalb:

$$\bar{\bar{p}}_N - p = \frac{\bar{\varrho}}{\varrho_1 - \varrho_2}(p_1 - p)_2. \tag{61}$$

Mit Hilfe der Identität:

$$\mathfrak{p} = p + \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}\,\frac{p_1 - p_2}{2}$$

findet man unmittelbar:

$$\frac{\bar{\bar{p}}_N - \mathfrak{p}}{p_1 - p_2} = \frac{\bar{\varrho} - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2}, \tag{62}$$

und das ist Gleichung (57).

Nun ist:

$$v\bar{\bar{p}}_N = \int_1^2 s' p_N \, dh = s\zeta\left(1 - \frac{\zeta}{2R}\right)\bar{p}_N + s\frac{\zeta^2}{2R} p_N \tag{63}$$

und weiter war:

$$R(p_2 - \overline{p_N}) + {}^1/_2\,\zeta\overline{p_N} + {}^1/_2\,p_2 = {}^1/_2\,p'_N\zeta + {}^1/_2\,p'_T\zeta \tag{48}$$

und:

$$H = \zeta(\overline{p_N} - \overline{p_T}) - \frac{\zeta^2}{2R}\{(\overline{p_N} - \overline{p_T}) - (p'_N - p'_T)\}. \tag{49}$$

Aus (63), (48), (49) und (42) findet man leicht:

$$\zeta S\overline{\overline{p_N}} = \int_1^2 S' p_N dh = {}^1/_2\,HS + \frac{\zeta S}{2}\overline{p_T}\left(1 - \frac{\zeta}{2R}\right) + \frac{\zeta S}{2}p_2\left(1 + \frac{\zeta}{2R}\right), \tag{64}$$

oder durch Substitution von $\overline{\overline{p_N}}$ in (62):

$$\frac{H - (p_1 - p_2)\left(\frac{\zeta^2}{4R} + R\right)}{p_1 - p_2} = \zeta\frac{2\overline{\varrho} - (\varrho_1 + \varrho_2)}{\varrho_1 - \varrho_2}. \tag{65}$$

Weiter ist:

$$\frac{H}{p_1 - p_2} = R_K.$$

Gleichung (65) wird deshalb:

$$\frac{R_K - R}{\zeta} = \frac{2\overline{\varrho} - (\varrho_1 + \varrho_2)}{\varrho_1 - \varrho_2} + \frac{\zeta}{4R}, \tag{66}$$

oder:

$$S(R_K - R) = \frac{\zeta v}{4R} + \frac{2v_1v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}. \tag{67}$$

Durch Differentiation:

$$Sd(R_K - R) + (R_K - R)\,ds = d\frac{\zeta v}{4R} + d\left\{\frac{2v_1v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\}. \tag{68}$$

Nun war:

$$(R_K - R)\,ds = d\frac{\zeta v}{4R} + d\left\{\frac{2v_1v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\}. \tag{55}$$

D. h.: wenn die Temperatur bei konstantem Wert von R variiert wird, ist:

$$d(R_K - R) \quad \text{oder} \quad dR_K = 0.$$

Bleibt also $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$ unverändert, so auch die Kelvinsche Grösse R_K.

Bei der kritischen Temperatur wird: $\overline{\varrho} = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$, und in der Nähe der kritischen Temperatur ist die Differenz $\overline{\varrho} - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$ immer klein. $\frac{d\overline{\varrho}}{dT} - \frac{d}{dT}\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$ ist also in der Nähe der kritischen Temperatur und für diese Temperatur immer endlich. Weiter hat man für die kritische Temperatur:

$$\frac{d\varrho_1}{dT} = -\infty \quad \text{und} \quad \frac{d\varrho_2}{dT} = \infty.$$

Deshalb:

$$\frac{\bar{\varrho}-\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}}{\varrho_1-\varrho_2}=\frac{0}{0}=\frac{\frac{d}{dT}\left(\bar{\varrho}-\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right)}{\frac{d}{dT}(\varrho_1-\varrho_2)}=\frac{\text{Endlich}}{-\infty-\infty}=0.$$

Die Gleichung (66) gibt deshalb:

$$R_K-R=\frac{\zeta_K^2}{4R},$$

wo ζ_K die Dicke der Kapillarschicht bei der kritischen Temperatur bedeutet. (66) wird deshalb:

$$\frac{2\bar{\varrho}-(\varrho_1+\varrho_2)}{\varrho_1-\varrho_2}=\frac{\zeta_K^2-\zeta^2}{4R\zeta}. \tag{69}$$

Betrachten wir nun die ebene Kapillarschicht als Grenzfall der zylindrischen von schwacher Krümmung, so müssen wir in (69) R unendlich gross nehmen. Da nun $\zeta_K^2-\zeta^2$ immer klein bleibt, haben wir:

$$\lim\frac{2\bar{\varrho}-(\varrho_1+\varrho_2)}{\varrho_1-\varrho_2}=0 \quad \text{für} \quad R=\infty.$$

Für die ebene Kapillarschicht hat man also:

$$\bar{\varrho}=\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}. \tag{70}$$

D. h.: wenn wir uns eine ebene Kapillarschicht denken, deren Volumen einen ccm beträgt[1]), so enthält diese Kapillarschicht ebenso viel Materie, als die Summe von einem halben ccm Flüssigkeit und einem halben ccm Dampf.

Für die Beträge der Flüssigkeit, bzw. des Dampfes bei der Bildung der Kapillarschicht fanden wir (Anfang § 3):

$$x=\frac{\varrho_1-v\varrho_1\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2} \quad \text{und} \quad (1-x)=\frac{v\varrho_1\varrho_2-\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2}.$$

Für die ebene Kapillarschicht werden also diese Quantitäten:

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_1+\varrho_2} \quad \text{und} \quad \frac{\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}.$$

Flüssigkeit und Dampf liefern deshalb zu der ebenen Kapillarschicht Quantitäten bzw. proportional ihrer Densitäten.

Kraft des Gesetzes von Cailletet und Mathias (das sogenannte Gesetz der geradlinigen Diameter) ist in dem Falle, wo die homogenen

[1]) Für Wasser bei Zimmertemperatur wird die Oberfläche der bzw. Kapillarschicht rund 500 qm (siehe oben).

Phasen durch eine ebene Kapillarschicht getrennt sind, $\varrho_1 + \varrho_2$ eine abnehmende lineare Funktion der Temperatur oder:

$$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = \varrho_K + \alpha (T_K - T),$$

wo α eine Konstante darstellt. Für die ebene Kapillarschicht eines Körpers, wofür das Gesetz von Cailletet und Mathias gilt, haben wir also:

$$\overline{\varrho} = \varrho_K + \alpha (T_K - T).$$

oder:

Die mittlere Dichte einer ebenen Kapillarschicht ist eine abnehmende lineare Funktion der Temperatur.

Zusammenfassung.

1. Für Werte von R bis zu der Ordnung einer Wellenlänge des Lichtes hat man für die Kapillarkonstante einer kugelschalförmige Kapillarschicht:

$$H = (\overline{p_N} - \overline{p_T}) \zeta - \{ (\overline{p_N} - \overline{p_T}) - (p'_N - p'_T) \} \frac{\zeta^2}{R}.$$

2. Für eine zylindrische Kapillarschicht ist ganz streng:

$$H = (\overline{p_N} - \overline{p_T}) \zeta - \{ (\overline{p_N} - \overline{p_T}) - (p'_N - p'_T) \} \frac{\zeta^2}{2R}.$$

3. Für die kugelschalförmige Kapillarschicht ist:

$$p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}} = \frac{(p + \overline{\mathfrak{p}_N} - 2\overline{p_T}) \zeta}{R}.$$

4. Für die zylindrische Kapillarschicht ist:

$$p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}} = \frac{(\mathfrak{p} - \overline{p_T}) \zeta}{R}.$$

5. Für „schwache“ Krümmungen gehen die Formeln sub (3) und (4) bzw. über in die bekannten Kelvinschen Gleichungen:

$$p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}} = \frac{2H}{R} \quad \text{und} \quad p_{\text{fl.}} - p_{\text{df.}} = \frac{H}{R}.$$

6. Wenn die homogenen Phasen durch eine kugelschalförmige Kapillarschicht getrennt sind, erhält man für die innere Verdampfungswärme:

$$r_i = (v_2 - v_1) \left(T \frac{d\mathfrak{p}}{dT} - \mathfrak{p} \right) + \frac{v_1 + v_2}{R_K} \left(H - T \frac{dH}{dT} \right).$$

7. Für die ebene Kapillarschicht wird $R_K = \infty$, und man erhält die bekannte Gleichung von Clapeyron-Clausius:

$$\frac{r_i}{u} = T \frac{dp}{dT} - p, \quad \text{wo } p = \text{Dampfdruck}.$$

8. Für die gleichförmig gekrümmte Kapillarschicht haben wir die drei Energiegleichungen:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - T\left(\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}\right) + p\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) = HS,$$

$$\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = -S\frac{dH}{dT} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r}{uT},$$

und $$T d\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p} dv - H ds + \frac{p_1 - p_2}{2} d\left\{\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\}.$$

In der letzten Gleichung, welche als eine Folge der ersten zwei betrachtet werden kann, sind die Differentiationen bei konstanter Krümmung zu nehmen.

9. Für eine zylindrische Kapillarschicht haben wir weiter auch:

$$T d\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p} dv - {}^1\!/_2 H\left(1 + \frac{R}{R_K}\right) ds - \frac{p_1 - p_2}{2} d\frac{\zeta v}{4R}.$$

10. Die Gleichsetzung der letzten Gleichung und der letzten sub (8) gibt:

$$ds(R_K - R) = d\left\{\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\} + \frac{1}{4R} d(\zeta v).$$

11. Für eine zylindrische Kapillarschicht ist:

$$S(R_K - R) = \frac{\zeta v}{4R} + \frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}.$$

12. Die letzten zwei Gleichungen geben für $R =$ konstant:

$$s d(R_K - R) = s dR_K \quad \text{oder} \quad R_K = \text{konstant}.$$

Bleibt also bei einer Temperaturänderung R unverändert, so ist R_K eine Konstante.

13. Für die mittlere Dichte $\overline{\varrho}$ einer zylindrischen Kapillarschicht hat man:

$$\frac{2\overline{\varrho} - (\varrho_1 + \varrho_2)}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{\zeta_K^2 - \zeta^2}{4R\zeta}.$$

14. Setzt man in der letzten Gleichung $R = \infty$, so erhält man für die ebene Kapillarschicht:

$$\overline{\varrho} = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}.$$

Flüssigkeit und Dampf liefern deshalb zu der ebenen Kapillarschicht Quantitäten bzw. proportional ihren Densitäten.

15. In dem Falle, wo das Gesetz von Mathias und Cailletet gilt, ist die mittlere Dichte einer ebenen Kapillarschicht eine abnehmende lineare Funktion der Temperatur.

Über Alkalihydroxyde. I.

Die Zweistoffsysteme Natriumhydroxyd—Kaliumhydroxyd, Kaliumhydroxyd—Rubidiumhydroxyd und Rubidiumhydroxyd—Natriumhydroxyd.

Von

G. von Hevesy.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 4. 10.)

Einleitung.

Über das thermochemische und thermoanalytische Verhalten geschmolzener Ätzalkalien sind wir noch gar nicht unterrichtet, es fehlen in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen Schmelzpunktsangaben so wichtiger Körper, wie die des Natrium- und Kaliumhydroxydes. In der vorliegenden Untersuchung wurden, nachdem eine gegen geschmolzene Ätzalkalien widerstandsfähige thermoelektrische Kombination gefunden worden war, die Zweistoffsysteme *NaOH—KOH*, *KOH—RbOH* und *RbOH—NaOH* einer thermischanalytischen Untersuchung unterworfen. Diese letztere gewann durch das Auftreten polymorpher Formen aller vier Alkalihydroxyde ein besonderes Interesse, es konnte ja neben der gegenseitigen Beeinflussung der Schmelzpunkte auch die der Umwandlungspunkte der auch im festen Zustande vollkommen mischbaren Komponenten verfolgt und so verschiedene von Bakhuis Roozeboom[1]) theoretisch ermittelte Möglichkeiten der gegenseitigen Umwandlungspunktbeeinflussung realisiert werden.

Die folgenden Mitteilungen werden weitere Angaben über Alkalihydroxyde und deren polymorphe Formen enthalten.

Experimentelles.

Das Angreifen der Gefässmaterialien durch die geschmolzenen Ätzalkalien.

Die Eigenschaft geschmolzener Ätzalkalien, fast alle Körper anzugreifen, die Zähigkeit, mit der sie die letzten Wasserspuren zurückhalten und Kohlensäure aus der Luft aufnehmen, erschwert das Experimen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 413 (1899).

tieren mit dieser Körperklasse. Über die Angreifbarkeit der Metalle durch geschmolzene Ätzalkalien liegen zahlreiche Beobachtungen von Scheurer-Kestner[1]), Dittmar[2]), Lorenz und Sacher[3]), Le Blanc und Brode[4]), Liebenow und Strasser[5]), Haber und Brunner[6]), Moissan[7]) usw. vor, aus diesen und insbesondere aus den neuesten Untersuchungen von Le Blanc und Bergmann[8]) geht hervor, dass allein Gold in gar keine Reaktion mit wasserfreiem, geschmolzenem *NaOH* eingeht, und das Silber und Nickel erst oberhalb 500° merklich mit diesem reagieren. *KOH* und noch mehr *RbOH*, *CsOH* greifen Silber schon bei tieferer Temperatur etwas an, denn die Wand des Silbertiegels, in dem die letztern geschmolzen wurden, zeigt deutlich eine kristallinische Beschaffenheit.

Die obigen Angaben beziehen sich nur auf die Einwirkung unter Luftabschluss, ist die letztere Bedingung nicht erfüllt, so ist die Angreifbarkeit der Metalle eine viel grössere, das tritt klar hervor, wenn man zu einer wasserklaren, im Silbertiegel unter Luftabschluss geschmolzenen *NaOH*, oder noch besser *KOH-*, *RbOH-*, *CsOH*-Schmelze, Luft zutreten lässt, es färbt sich die Schmelze bald gelb, später violett und wird undurchsichtig. Dass die letzte Erscheinung die drei letztgenannten Salze in viel höherm Masse zeigen als das *NaOH*, liegt in ihrer viel bessern Sauerstoffübertragung. Auf die vorzügliche Sauerstoffübertragung der *KOH*-Schmelze haben bereits Le Blanc und Brode[9]) hingewiesen, auch ihre Verwendung beim Aufschliessen von Chromeisenstein verdankt die Ätzkalischmelze ihrer Fähigkeit der guten Sauerstoffübertragung, einer Eigenschaft, die nach der diesbezüglichen Patentschrift der chemischen Fabrik in Billwärder[10]) dem Ätznatron nicht zukommt. Es sind *RbOH* und *CsOH* noch bessere Sauerstoffüberträger als das *KOH*, dafür sprechen ausser der viel schnellern Trübung solcher Schmelzen bei Luftzutritt noch die bei der Elektrolyse von geschmolzenem *RbOH* gemachten Erfahrungen des Verfassers[11]). Das Schmelzen der Ätzalkalien

[1]) Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1250. Vgl. auch das D. R. P. 182201 (1905) der Badischen Soda- und Anilinfabrik.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 76 (1815).

[3]) Elektrolyse geschmolzener Salze III.

[4]) Z. f. Elektroch. **8**, 719 (1902).

[5]) Z. f. Elektroch. **3**, 333 (1897).

[6]) Z. f. Elektroch. **10**, 697 (1904).

[7]) Der elektrische Ofen, S. 193.

[8]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4728 (1909).

[9]) Loc. cit.

[10]) D. R. P. 163814 (1904).

[11]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 242 (1910).

geschah deshalb ausschliesslich unter Luftabschluss, in einem sorgfältig gereinigten und getrockneten Stickstoffstrom, dieser passierte beständig, auch während der Messungen, den in Fig. 1 abgebildeten Apparat; das Arbeiten im Stickstoffstrom war auch erforderlich, um die Kohlensäure der Luft auszuschliessen und die Schmelze von den letzten ausserordentlich hartnäckig haftenden Wasserspuren zu befreien, um das letztere zu bewirken, liess man eine Zeitlang den Stickstoffstrom durch die Schmelze hindurch streichen, wobei als Zuleitung ein dünnes Silberrohr diente.

Die Heizvorrichtung.

Als Heizvorrichtung diente ein Widerstandsofen mit elektrisch geheiztem Nickeldraht[1]); dieser bestand aus einem 15 cm hohen, 7·5 cm weiten, unten geschlossenen Magnesitzylinder. Er wurde mit einem mit Asbest umklöppelten Nickeldraht umwickelt und mit einer fingerdicken Asbestschnur umhüllt. Es zeigte sich günstiger in diesem Ofen, dessen Abkühlungsgeschwindigkeit bei 300° 12° pro Minute betrug, die Abkühlungskurven aufzunehmen als in einem noch mit Sand besser isolierten Ofen, der eine geringere Abkühlungsgeschwindigkeit zeigte.

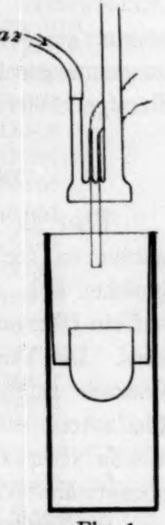


Fig. 1.

Das Schmelzgefäss — ein Silbertiegel von 25 ccm Inhalt — hing in der Mitte des Magnesittiegels (Fig. 1) in einem aus Eisenblech ausgeschnittenen und am obern Rand des Magnesitzylinders mit dünnem Eisenblech befestigten Eisenring. Den Silbertiegel verschloss eine Glaskappe; eine der vier Öffnungen der letztern diente zur Stickstoffzufuhr, zwei weitere zu der der Thermoelementdrähte, die vierte, um ohne den Deckel lüften zu müssen, zur Schmelze weitere Substanz zusetzen zu können.

Das Thermoelement.

Da Silikate in geschmolzenen Ätzalkalien sich auflösen, und das bei den ersten Versuchen verwandte Silberschutzrohr der Schmelze zuviel Wärme entführte, wodurch die erhaltenen Abkühlungskurven keine scharfen Knicke zeigten, wurden die weitern Versuche mit nackten, d. h. ohne Schutzrohr, in die Schmelze tauchenden Thermoelementen ausgeführt. Nun lösen sich Platindrähte in der Schmelze auf, ein Thermoelement nach Le Chatelier ging nach 8—10 Stunden in Lö-

[1]) Näheres bei R. Lorenz und G. v. Hevesy, Z. f. Elektroch. **16**, 185 (1910).

sung, es war deshalb erforderlich, ein gegen die Einwirkung geschmolzener Ätzalkalien widerstandsfähiges Thermoelement zu konstruieren. Als solches kam nur das Silber-Nickelthermoelement in Betracht[1]). Es zeigte sich diese Kombination zur Aufnahme von Abkühlungskurven alkalischer Schmelzen als sehr brauchbar. Der 0·4 mm starke Nickeldraht hat sich nach längerm Gebrauch mit einer dünnen, schwarzen Schutzschicht umhüllt, die vermutlich aus Nickeloxyd besteht; der in die Schmelze tauchende Silberdraht wurde nur nach mehrtägigem Gebrauch dünner, ohne jedoch eine andere Thermokraft zu zeigen[2]). So zeigte ein Silber-Nickelthermoelement den $NaNO_3$-Schmelzpunkt bei 306·1° und nach der Aufnahme von 20 Abkühlungskurven alkalischer Schmelzen bei 306·3°, der Unterschied betrug also nur $\pm$ 0·1°. Den 0·4 mm starken Nickeldraht verdanke ich den Vereinigten Deutschen Nickelwerken (Schwerte i. W.), der gleichfalls 0·4 mm starke Silberdraht stammt aus der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt (Frankfurt a. M.); zusammengeschmolzen wurden sie im Gebläse, es verbindet sich das flüssige Silber leicht mit dem noch festen Nickel.

Die Thermokraft des Silber-Nickelelementes.

Über die Thermokraft dieser Kombination lagen noch keine Beobachtungen vor; sie wurde ermittelt durch Vergleichen mit einer nahezu gleichen E. K., indem man beide, nach dem Passieren von ca. 10000 Ohm, auf ein D'Arsonvalgalvanometer von der Empfindlichkeit 10^{-9} einwirken liess. Die Temperatur der kalten Lötstelle betrug 0°, die der warmen Lötstelle zeigte der Widerstand eines von der Reichsanstalt geeichten Platinthermometers an; der Widerstand des letztern wurde mit der Wheatstoneschen Brücke ermittelt. Als Nullinstrument diente das obenerwähnte D'Arsonvalgalvanometer.

Die Temperaturen oberhalb 0° wurden in einem elektrisch geheizten Nickelofen erzeugt, unterhalb 0° mit Kohlensäureäther-, bzw. Kochsalzkältemischungen. Die Thermokraft als Funktion der Temperatur geben die Zahlen der Tabelle 1, wie auch Fig. 2 an, in welcher die Temperatur die Abszisse, die in Millivolts ausgedrückte Thermokraft die Ordi-

[1]) Eine Gold—Silber- oder Gold—Nickelkombination kam nicht in Betracht, da Gold in Natrium sehr leicht löslich ist [Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **55**, 667 (1889)] und auch Abkühlungskurven von *Na*—*NaOH*-Gemischen aufgenommen wurden.

[2]) Da die Thermokraft mit dem D'Arsonvalgalvanometer gemessen wurde, und der Widerstand des Elementes neben dem des Galvanometers völlig verschwand, machte sich die Widerstandszunahme des dünner gewordenen Drahtes nicht bemerkbar.

nate ist. Wie aus der Figur ersichtlich, tritt im Temperaturintervall von — 80 bis + 920° weder ein Inversions-, noch ein neutraler Punkt auf. Die Thermokraft beträgt bei 200° 5 Millivolt, also etwa das Vierfache der des Le Chatelier-schen Elementes, bei 400° 10 Millivolt, also etwa das 2·5fache der Kraft der *Pt—PtRh*-Kombination.

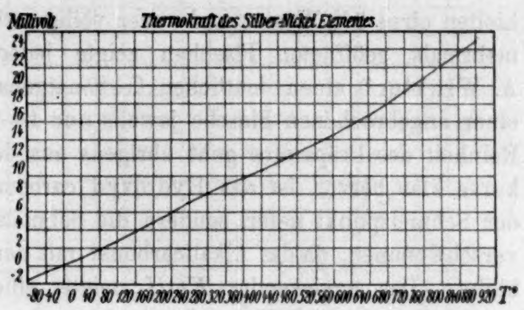


Fig. 2.

Tabelle 1.

Temperatur in Graden	Thermokraft in Millivolt	Temperatur in Graden	Thermokraft in Millivolt
— 80	1·676	440	10·683
— 40	0·793	480	11·582
± 0	0	520	12·504
40	0·706	560	13·491
80	1·655	600	14·500
120	2·709	640	15·554
160	3·906	680	16·653
200	4·956	720	17·952
240	5·998	760	19·349
280	7·016	800	20·728
320	8·016	840	22·109
360	9·104	880	23·507
400	9·827	920	24·878

Durch seine grosse Thermokraft, den gleichmässigen Temperaturkoeffizienten und die gute Reproduzierbarkeit seiner Angaben eignet sich das wohlfeile *Ag-Ni*-Thermoelement sehr gut zur Messung von Temperaturen im Intervall von — 80° bis + 920°. Die Konstruktion dieses Thermoelementes war die Vorbedingung der Aufnahme von Abkühlungskurven alkalischer Schmelzen.

Die Abkühlungskurven der Ätzalkalien.

Die angewandten Substanzen.

Angewandt wurde aus Natrium bereitetes Natriumhydroxyd von C. A. F. Kahlbaum, das Cäsium- und Rubidiumhydroxyd stammte von derselben Firma, das Kaliumhydroxyd I a. von E. Merck. Frisch geöffnete Originalpackungen des aus Natrium bereiteten Ätznatrons ent-

hielten circa 3 % Wasser und waren völlig carbonatfrei in angebrochenen, mehrmals geöffneten Flaschen zeigte jedoch die Bestimmung nach A. Winkler[1]) einen deutlichen Carbonatgehalt, es wurden deshalb aus einer angebrochenen Flasche jeweils nur 4—5 Proben entnommen. Die Reinheit des Präparates geht übrigens aus dem Laufe der Abkühlungskurve klar hervor, ist das Hydroxyd carbonathaltig, so liegt nicht nur der Schmelzpunkt tiefer, sondern die Schmelzhorizontale erscheint auch verschwommen, da das Alkalicarbonat mit dem Hydroxyd Mischkristalle bildet. Das angewandte KOH zeigte einen Kohlensäuregehalt von 0—0·4 %, das $RbOH$ — die Analyse eines von einer andern Firma herrührenden Präparates, das eine ganz verschwommene Schmelzhorizontale zeigte, ergab einen Carbonatgehalt von 5,2 % — einen gleich grossen Kohlensäuregehalt, das $CsOH$ war gänzlich carbonatfrei. Die Schmelzen wurden mehrere Stunden hindurch auf der S. 669 beschriebenen Weise entwässert, der Silbertiegel noch warm in einer Wägeflasche im Exsikkator untergebracht, und nach erfolgtem Erkalten nunmehr vollständig wasserfrei gewogen; die dann wieder eingeschmolzene Schmelze diente zur Ermittlung der Abkühlungskurve.

Eine Zersetzung der Ätzalkalien beim Schmelzen war nicht zu befürchten, da diese sehr stabile Gebilde darstellen, vom $NaOH$ konnte Dittmar[2]) zeigen, dass es bei Rotglut noch vollständig beständig ist, ein Resultat, das neuerdings Le Blanc und Bergmann[3]) bis 760° hinauf bestätigen konnten. Bei der Entwässerung wurde die Temperatur von 450° nicht überschritten, um eine Reaktion der Schmelze mit dem Silbertiegel zu vermeiden.

Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte.

Über den Rubidiumhydroxyd- und Cäsiumhydroxydschmelzpunkt liegen noch gar keine Angaben vor, vom KOH-Schmelzpunkt erwähnen Le Blanc und Brode[4]), dass er oberhalb 350° liegt, der Natriumhydroxydschmelzpunkt soll nach der Patentschrift von Castner[5]) bei 310° nach der von Darling[6]) bei 320° liegen. Die mit Hilfe des Silber—Nickelelementes ermittelten Schmelzpunkte sind in der ersten Kolonne der Tabelle 2 enthalten, wie aus diesen ersichtlich, liegt der

[1]) Treadwell. Analyt. Chemie, Bd. II, S. 418.
[2]) J. Soc. Chem. Ind. **7**, 73 (1888).
[3]) Loc. cit. S. 668.
[4]) Loc. cit. S. 668.
[5]) D. R. P. 58121.
[6]) D. R. P. 83097.

Abkühlungskurven der Alkalihydroxyde

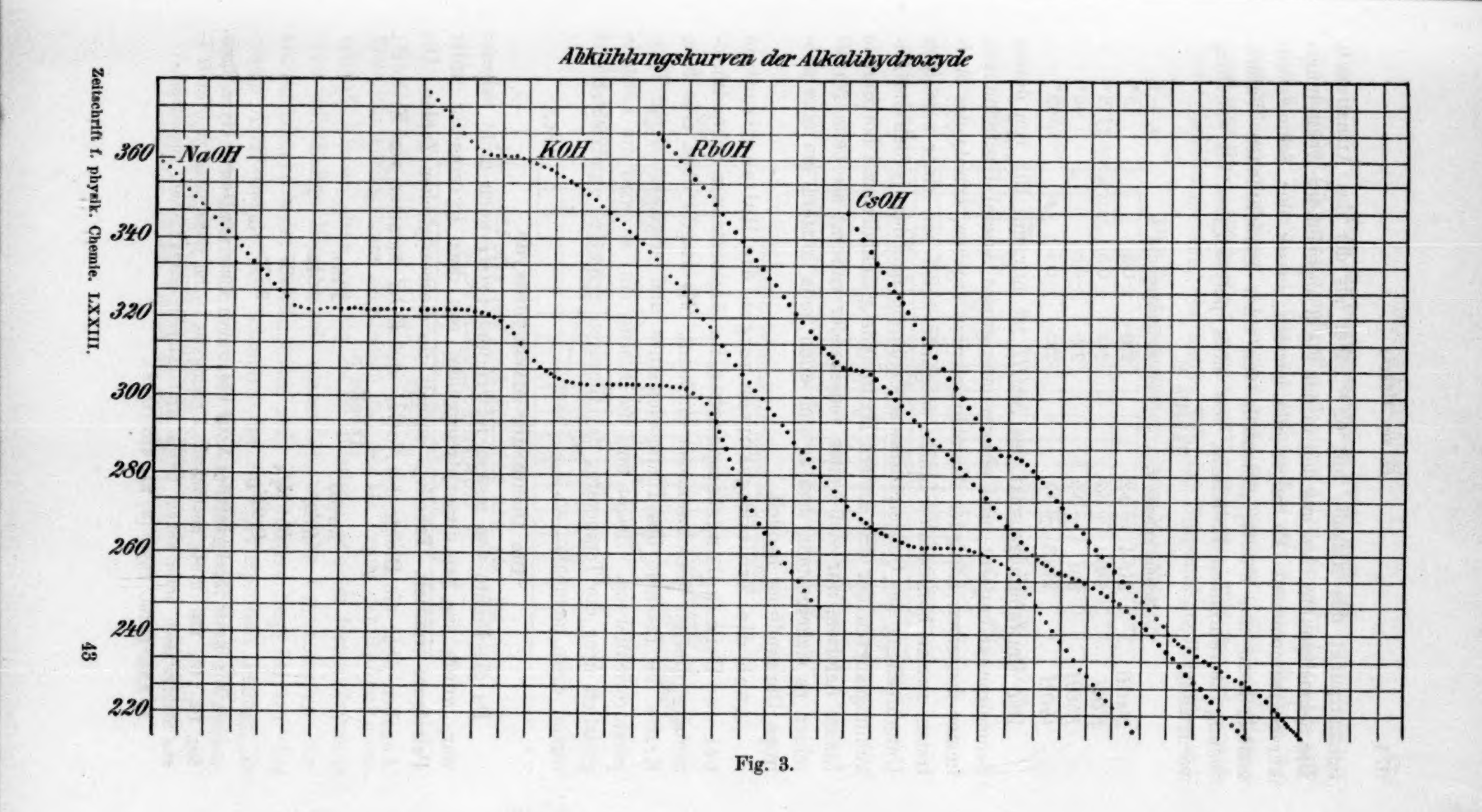


Fig. 3.

Schmelzpunkt des Ätzkalis mit 42° höher als der des Ätznatrons[1]). Die Schmelzpunkte sind aus den in der Fig. 3 abgebildeten Abkühlungskurven entnommen. Es zeigen die letztern ausser der Schmelzhorizontale noch eine zweite, gleichfalls von einer beträchtlichen Wärmetönung herrührenden Haltelinie, von einer polymorphen Umwandlung verursacht.

Tabelle 2.

	Schmelzpunkt t_1	Umwandlungspunkt t_2	$t_1 - t_2$
NaOH	318·4 ± 0·2	299·6 ± 0·5	19°
KOH	360·4 ± 0·7	248 ± 0·5	112°
RbOH	301 ± 0·9	245 ± 0·5	46°
CsOH	272,3 ± 0·3	223 ± 0·5	49°

Der Umwandlungspunkt des *NaOH* ist nur um 19° von dessen Schmelzpunkt entfernt, und obzwar eine grosse Anzahl Bestimmungen immer denselben Lauf der Abkühlungskurve ergaben, konnte das Auftreten zweier horizontaler Linien möglicherweise von einer zufälligen Unterbrechung des Gefrierprozesses herrühren, nachdem jedoch die Abkühlungskurven der drei andern Hydroxyde gleichfalls zwei horizontale Linien lieferten, nur viel weiter voneinander entfernt als beim *NaOH* schien es sichergestellt, dass es sich auch beim letztern um eine allotrope Umwandlung handelt.

Auch die Erhitzungskurven zeigen die Haltehorizontale bei der Umwandlungstemperatur, im Gegensatz zur Schmelzhorizontalen die nur verschwommen erscheint. Es umgibt eben eine feste Kruste die Lötstelle des Thermoelementes und erschwert deren Temperaturorientierung. Bricht nun die Kruste ein, so wird die Lötstelle plötzlich über die Temperatur der flüssigen Schmelze unterrichtet und nimmt diese momentan an.

Die Dichte der Alkalihydroxyde.

Da die Dichte von festem *RbOH* und *CsOH* noch nicht bekannt war, wurde sie bei dieser Gelegenheit mit dem Pyknometer unter Petroleum ermittelt. Tabelle 3 enthält die diesbezüglichen Zahlen. Die Angaben über die Dichte des *NaOH* und *KOH* stammen von Filhol[2]).

Tabelle 3.

NaOH	2·130
KOH	2·044
$RbOH_{11^0}$	3·203
$CsOH_{11^0}$	3·675

[1]) Mit dieser Eigenschaft des *KOH* hängt auch seine von Dewar (Proc. Chem. Soc. **10**, 140; **136** (1894) beobachtete Unfähigkeit — im Gegensatze zu *NaOH* — aus Stahlgefässen unter hohem Druck strahlenförmig auszufliessen, zusammen.

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **21**, 415 (1848).

Das Zustandsdiagramm *KOH—NaOH.*

Dieses Diagramm stellt Fig. 4 dar, die dazu gehörigen Angaben enthält die Tabelle 4. Die „liquidus"-Kurve, die den Beginn der Kristallisation anzeigt, ist ausgezogen, die weniger sicher ermittelbare „solidus"-Kurve gestrichelt gezeichnet[1]). Der obere Teil der Figur stellt das Schmelzdiagramm, der untere Teil das Umwandlungsdiagramm dar.

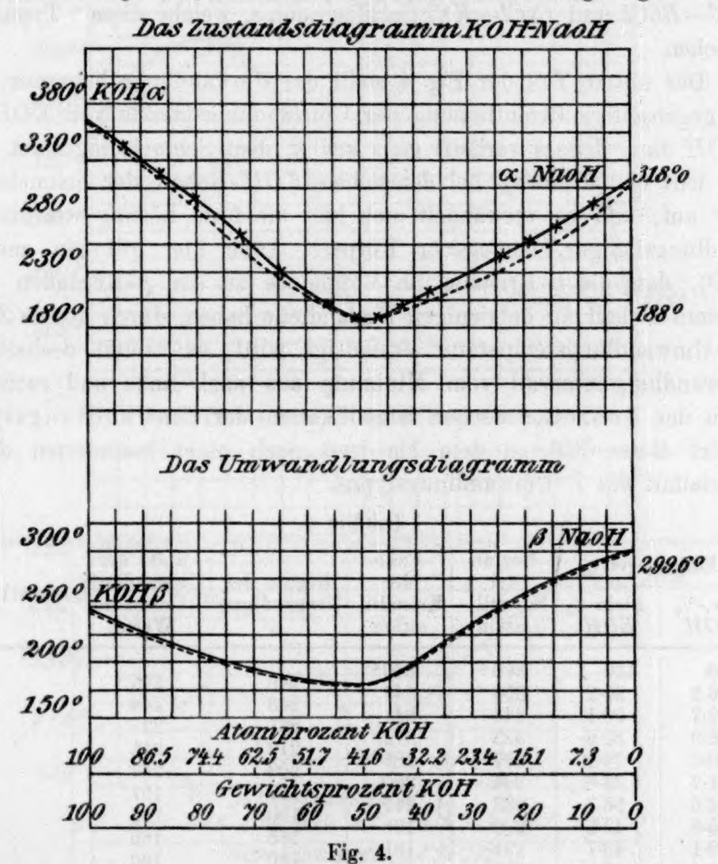


Fig. 4.

Das Schmelzdiagramm zeigt einen Fall des III. Typus der Roozeboomschen[2]) Klassifikation, es ist so im flüssigen wie im festen Zustande eine vollständige Mischbarkeit vorhanden, und die kontinuierliche Erstarrungskurve weist ein Minimum auf. Das letztere liegt bei 187° bei einem *KOH*-Gehalt der Schmelze der 38,7 Atomprozent beträgt, in diesem Punkte erstarrt die Schmelze wie ein homogener Körper, liquidus-

[1]) Näheres bei Ruer, Metallographie S. 154.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 387 (1899).

und solidus-Kurve fallen zusammen, die Differenz dieser Kurven nimmt vom Minimum an, so nach links wie nach rechts erst zu, dann wieder ab, da ja nach Roozeboom die Schmelze im Vergleich zu den Mischkristallen einen grössern Gehalt an demjenigen Bestandteile hat, durch dessen Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird. Żemcżużny und Rambach[1]) fanden kürzlich in den Systemen *LiCl—NaCl*, *CsCl—RbCl* und *CsCl—KCl* Salzdiagramme, welche diesem Typus entsprechen.

Der untere Teil der Fig. 4 stellt das Umwandlungsdiagramm, d. h. die gegenseitige Beeinflussung der Umwandlungspunkte von *KOH* und *NaOH* dar. Dieses verläuft ganz analog dem Schmelzdiagramm, auch hier tritt ein Minimum bei demselben *KOH*-Gehalt der Schmelze bei 181° auf, und es verwandelt sich hier die feste Lösung wie ein umwandlungsfähiger, homogener Körper. Auch hier gilt ein analoger Satz[2]), dass die α-Kristalle im Vergleiche zu den β-Kristallen einen grössern Gehalt an demjenigen Bestandteile haben, durch dessen Zusatz die Umwandlungstemperatur erniedrigt wird, es nimmt deshalb das Umwandlungsintervall vom Minimum aus nach links und rechts zu. Nach der Roozeboomschen Klassifikation der Umwandlungstypen gehört dieser Fall zu dem bis jetzt noch nicht realisierten dritten Spezialfall des I. Umwandlungstypus.

Tabelle 4.

Eingewogen		Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Beginn der Umwandlung	Ende der Umwandlung (Unsichere Werte)	Bemerkungen
Gew.-% *KOH*	Atom-% *KOH*					
100	130	360°	360°	246	246	
96·2	95·2	350	347	243	243	
92·7	90·1	345	341	231	227	
86·9	82·6	325	312	219	215	
80·0	74·1	297	286	208	207	
71·7	64·6	264	250	197	197	
64·6	56·7	233	242	190	187	
55·6	47·3	200	198	185	185	
52·1	43·7	191	191	180	180	
50·4	42·0	188	188			
46·9	38·7	185	185	180	180	Minimum
42·3	34·1	199	195	192	192	
37·1	29·7	213	203	210	208	
31·0	24·2	228	215	249	245	
23·9	18·4	245	232	264	261	
18·8	14·2	259	245	292	290	
6·7	4·8	292	281	299·6	299·6	
0	0	318·0	318			

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 65, 407 (1910).

[2]) Roozeboom, loc. cit. S. 416.

Das Zustandsdiagramm *KOH—RbOH.*

Das Diagramm *KOH—RbOH* ist in der Fig. 5 abgebildet, die dazugehörigen Angaben sind aus der Tabelle 5 ersichtlich. Auch hier ist so im festen wie im flüssigen Zustande vollkommene Mischbarkeit vorhanden, doch treten ausser einem Minimum noch zwei Maxima auf.

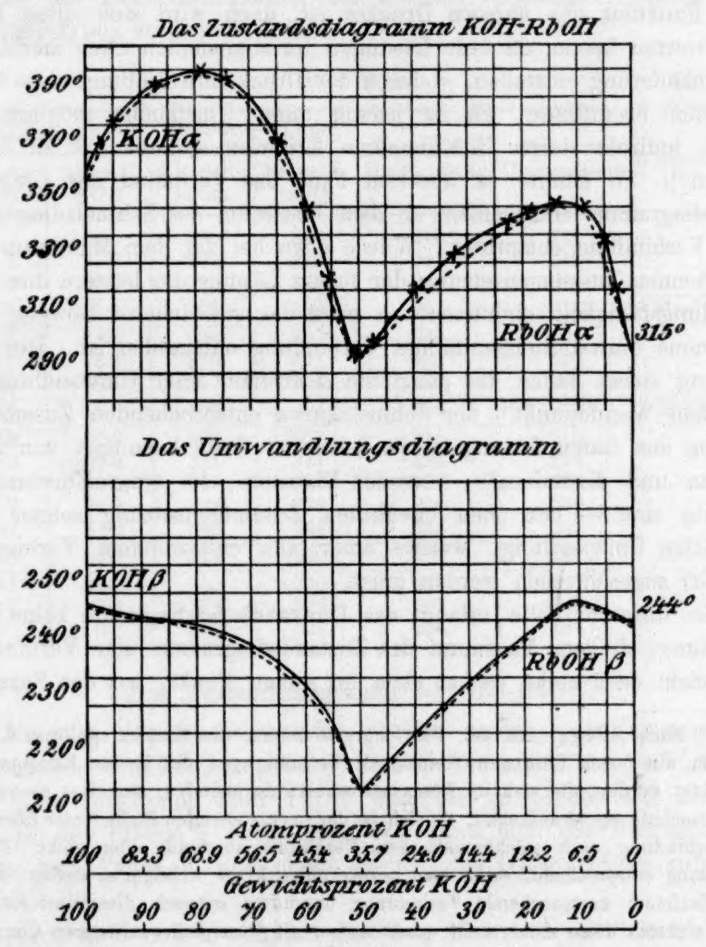


Fig. 5.

Das erstere liegt bei 306° und einem *KOH*-Gehalt von 65·6 Atom-%, die letztern bei 399 bzw. 351° und einem *KOH*-Gehalt von 87·0 bzw. 22·3 Atom-%. Dieses Diagramm kann man sich aus zwei dem II. Roozeboomschen Typus zugehörigen Diagrammen zusammengesetzt denken, also aus solchen, mit nur einem Maximum. Ob diese Maxima Verbindungen entsprechen oder nicht, lässt sich ohne weiteres nicht

entscheiden, da die Gesetze der Schmelzpunkterniedrigung hier keine Gültigkeit mehr haben, beweisen weder Maximum noch Minimum das Vorhandensein einer Verbindung[1]). Einwandsfreie und direkte Beantwortung dieser Frage wäre nur möglich durch die Feststellung, ob die dem Maximum entsprechende Zusammensetzung der festen Lösung eine Funktion des äussern Druckes ist, doch wird sich diese kaum beantworten lassen, da feste Lösungen im allgemeinen ohne merklicher Volumänderung entstehen, wodurch der Druck ihre Bildungsweise kaum merklich beeinflusst. Es ist jedoch unter Umständen möglich, die Frage indirekt durch Zuhilfenahme Kriterien anderer Art zu beantworten[2]). So könnte in unserem Falle das Verhalten des Umwandlungsdiagramms entscheiden, ob dem Maximum des Schmelzdiagramms eine Verbindung entspricht. Würde etwa bei der dem Maximum entsprechenden Zusammensetzung der festen Lösung die letztere ihre Umwandlungsfähigkeit einbüssen, so wäre das ein sicherer Beweis, dass eine neue umwandlungsunfähige Verbindung entstanden ist. Die Umkehrung dieses Falles, das plötzliche Auftreten einer Umwandlung bei der dem Wendepunkt[3]) der Schmelzkurve entsprechenden Zusammensetzung der festen Lösung ist ja bekannt. Feste Lösungen von Magnesium und Kadmium[4]) — zweier Elemente, die einer Umwandlung unfähig sind — der oben erwähnten Zusammensetzung zeigen eine deutliche Umwandlung, welche einer neu entstandenen Verbindung (*MgCd*) zugeschrieben werden muss.

In unserem Falle erlaubt das Umwandlungsdiagramm keine Entscheidung, ob dem Maximum des Zustandsdiagramms eine Verbindung entspricht oder nicht, es hat eben im selben Punkt, wo das Schmelz-

---

[1]) Nach Abegg (Atti del. VI. Congresso intern. die chimica applicata **6**, 120) könnten die festen Lösungen vielfach als Verbindungen der beiden Komponenten betrachtet werden, die sich im Dissociationszustande befinden, und dass es nur auf den Dissociationsgrad ankommt, ob sich in der so entstehenden Reihe fester Lösungen die Verbindung nach stöchiometrischem Verhältnis abscheide oder nicht. Dieser Auffassung entsprechend, sollte man unsere obige Frage richtiger so stellen: ob die dem Maximum entsprechende Verbindung besonders schwach dissociiert ist oder nicht, wodurch diese einen mehr quantitativen als prinzipiell qualitativen Charakter bekommt. Auch Bruni (Feste Lösungen und Isomorphismus S. 32) stellt sich die festen Lösungen als eine Art von Verbindungen nach variabeln Verhältnissen vor, welcher Auffassung sich auch Kurnakow [Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 149 (1909)] anschliesst.

[2]) Siehe Ruer, loc. cit.

[3]) Hier handelt es sich um kein Maximum, sondern um einen Wendepunkt, doch gelten dieselben Überlegungen wie im ersten Falle.

[4]) Grube, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **49**, 72 (1906).

diagramm ein Minimum hat, auch das Umwandlungsdiagramm ein solches, und auch die Maxima — zwar das eine nur verschwommen — treten an derselben Stelle auf. Auch hier bildet das Umwandlungsdiagramm, wie beim Zweistoffsystem *KOH—NaOH*, ein Analogon zum Schmelzdiagramm, nach der Roozeboomschen Klassifikation lässt sich ersteres aus zwei Diagrammen des zweiten Spezialfalles des I. Umwandlungstypus aufgebaut denken.

Tabelle 5.

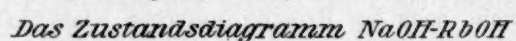
Eingewogen		Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Beginn der Umwandlung	Ende der Umwandlung	Bemerkungen
Gew.-% *KOH*	Atom-% *KOH*					
100	100	360°	360°	248°	248°	
95·2	97·0	382	380	247	247	
87·4	96·0	395	393	248	246	
79·0	87·2	399	399	244	213	Maximum
73·8	83·8	398	397	243	243	
64·1	76·3	375	371	236	235	
55·9	69·0	327	324	230	228	
51·2	65·6	306	304	216	215	Minimum
48·3	62·9	309	307	215	215	
40·0	51·9	321	317	225	222	
31·4	45·5	334	327	233	231	
22·7	36·0	344	339	240	239	
20·1	33·2	348	344	242	242	
13·6	22·3	351	350	248	248	Maximum
9·1	14·5	350	350	248	247	
4·5	7·9	332	328	247	245	
0	0	301	301	244	244	

Das Zustandsdiagramm *NaOH—RbOH*.

Es tritt hier im Gegensatze zu den zuerst beschriebenen zwei Diagrammen eine Mischungslücke zwischen 80·8 und 37·6 Atom-% *RbOH* auf. Das Diagramm stellt Fig. 6 dar, die entsprechenden Angaben sind in der Tabelle 6 enthalten. Man kann sich das Diagramm aus einem zum Typus V und einem zum Typus III gehörigen aufgebaut denken.

Auch hier wäre es möglich, dass dem Maximum der Schmelzkurve das bei 278° und einem Gehalt der Schmelze an 30·7 Atom-% *RbOH* liegt, keine Verbindung entspricht, da auch hier die Bedingung eines einwandfreien Schlusses, dass nämlich die Zusammensetzung der aus der Schmelze ausscheidenden Kristallart innerhalb eines gewissen Konzentrationsintervalles praktisch unabhängig von der Zusammensetzung der Schmelze ist, nicht erfüllt wird. Doch ist es hier sehr wahrschein-

lich, dass dem Maximum der Schmelzkurve eine Verbindung entspricht, denn einerseits hat die Schmelze in diesem Punkte eine stöchiometrische Zusammensetzung $(NaOH)_2RbOH$, andererseits setzt in diesem Punkte auch die Mischungslücke ein, die so eine sehr einfache Er-



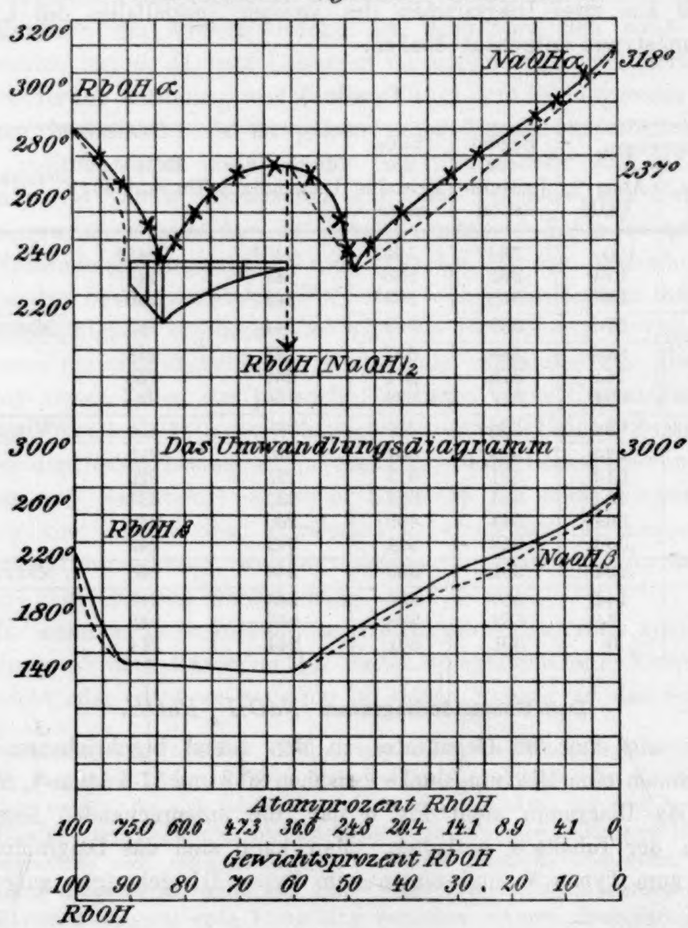


Fig. 6.

klärung findet, die nämlich, dass die Verbindung $(NaOH)_2RbOH$ mit $NaOH$ in allen Verhältnissen feste Lösungen bildet, mit $RbOH$ jedoch nur in sehr beschränktem Masse.

Das Umwandlungsdiagramm ist bei dieser Kombination kein Analogon des Schmelzdiagramms, die Maxima fehlen, und es ist nur ein Minimum vorhanden. Der Mischungslücke entspricht im Umwandlungs-

diagramm eine nahe horizontale Linie, wie sich das auch theoretisch voraussetzen lässt, denn da im Anfang und am Ende der Mischungslücke die Umwandlungstemperatur dieselbe ist, so kann innerhalb der Mischungslücke die erstere keine Beeinflussung erfahren, da, wenn zwei Phasen — wie ja innerhalb der Lücke — nebeneinander bestehen, diese Umwandlung der einen unabhängig von der Gegenwart der andern ist.

Tabelle 6.

Eingewogen		Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Eutektische Temperatur	Eutektische Haltezeit	Beginn der Umwandlung	Ende der Umwandlung	Bemerkungen
Gew.-% *RbOH*	Atom-% *RbOH*							
100	100	301°	301°	—	—	245°	245°	
95·0	87·9	280	276	—	—	200	189	
91·4	80·8	270	—	241°	30″	172	172	
85·9	70·4	255	—	241	119	171	171	
83·1	65·9	242	—	241	157	171	171	
75·2	54·1	267	—	241	83	171	171	
68·0	45·3	272	—	241	20	170	170	Maximum des Schmelz-
60·6	37·6	278	—	240	32	171	170	Minimum des Umwandlungspunktes
53·2	30·7	268	266	—	—	188	182	
50·1	28·3	244	239	—	—	202	200	
48·2	26·6	237	235	—	—	207	202	
46·4	25·2	249	246	—	—	211	204	
38·8	19·7	261	254	—	—	227	223	
30·7	17·3	273	264	—	—	240	236	
22·4	10·1	284	280	—	—	254	251	
13·3	5·7	290	288	—	—	268	266	
6·8	2·8	305	300	—	—	276	272	
0	0	318	318	—	—	300	300	

In der Tabelle 7 sind die höchsten und tiefsten Erstarrungs- und Umwandlungstemperaturen unserer Kombinationen nebst Klassifikation nach Roozeboom zusammengestellt.

Tabelle 7.

	Schmelzpunkt			Umwandlungspunkt		
	Max.	Min.	Typus nach *Roozeboom*	Max.	Min.	Uwandlungstypus nach *Roozeboom*
NaOH—KOH	360°	185°	III.	300°	180°	I. 3.
KOH—RbOH	399°	306°	Kombination zweier III.	248°	216°	Kombination zweier I. 3.
RbOH—NaOH	278°	237°	Kombination von V. und III.	300°	170°	Spezialfall von IV.

Die Schmelz- und Umwandlungswärme der Alkalihydroxyde.

Die noch unbekannten Schmelzwärmen der Alkalihydroxyde wurden durch Vergleichen ihrer Abkühlungskurven mit der von $NaNO_3$,

bzw. KNO_3, deren Schmelzwärmen bekannt sind, berechnet. Lässt man etwa die gleichen Volumina $NaOH$ und $NaNO_3$, die sehr nahe denselben Schmelzpunkt haben, unter ganz denselben Bedingungen erkalten, so gilt für das Verhältnis der Schmelzwärmen die Formel:

$$\frac{Q_{NaNO_3}}{Q_{NaNOH}} = \frac{t_1}{t_2} \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \tag{1}$$

wo t die Haltezeit und λ die absolute Wärmeleitfähigkeit bedeutet. Zu der obigen Formel führt folgende Überlegung von Tammann[1]). Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit

$$v_k = c_k \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta},$$

wo c_k = der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, wenn das Temperaturgefälle an der Grenzschicht den Wert 1 hat, ϑ_0 = die Gleichgewichtstemperatur an der Grenze zwischen Kristall und Schmelze, ϑ = die Temperatur der Schmelze, δ = die Dicke der Schicht, welche an der Kristallfläche haftet. Solange ϑ sich nicht zu weit von der Schmelztemperatur entfernt ist, wird sich an der Grenzfläche die Temperatur des Gleichgewichtes ϑ_0 einstellen und die zum Schmelzen verbrauchte Wärme gleich der durch die Grenzschicht geflossenen sein. Es wird dann, wenn λ die absolute Wärmeleitfähigkeit und Q die Schmelzwärme pro Volumeneinheit bedeutet die Erstarrungsgeschwindigkeit:

$$v_k = \frac{1}{Q} \, \frac{\vartheta - \vartheta_0}{\delta} \cdot \lambda$$

und das Verhältnis der Schmelzwärmen zweier Substanzen desselben Schmelzpunktes:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{v_{k_2}}{v_{k_1}} \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$

die ja, da $\frac{v_{k_2}}{v_{k_1}} = \frac{t_1}{t_2}$ ist, unserer obigen Formel (1) entspricht.

Um die Schmelzwärme des $NaOH$ aus der des $NaNO_3$ und aus den Haltezeiten der Abkühlungskurven gleicher Volumina beider Salze zu berechnen, machen wir die Annahme gleicher Wärmeleitfähigkeit $\lambda_1 = \lambda_2$, und da die zwei Schmelzpunkte (318°, bzw. 308°) um 10° verschieden sind, multiplizieren wir den Ausdruck (1) mit $\frac{\left(\frac{dT}{dz}\right)_{308^\circ}}{\left(\frac{dT}{dz_2}\right)_{318^\circ}}$,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 259 (1909).

wo die letztern die Abkühlungsgeschwindigkeiten der Schmelze bedeuten.

Um die Brauchbarkeit dieser Berechnung zu erproben, wurde die bekannte Schmelzwärme des $NaNO_3$ aus der des KNO_3 und aus den Abkühlungskurven gleicher Volumina beider Körper berechnet.

Das Verhältnis $\frac{Q_{NaNO_3}}{Q_{KNO_3}}$ ergab sich zu 1·69 und daraus — unter Zugrundelegung der von Goodwin und Kalmus[1]) neuerdings gefundenen Schmelzwärme des KNO_3 (25·5 Kal.) —, für Q_{NaNO_3} der Wert 43·3 Kal. Die von den letztern Forschern für $NaNO_3$ gefundene Wert beträgt 45·3 Kal., also einen vom berechneten nur um 4 % verschiedenen Wert.

Einen weitern Beweis für die Brauchbarkeit unserer Berechnung liefert die Tatsache, dass der Vergleich der Haltezeit von $NaOH$ mit der von $NaNO_3$ für Q_{NaOH} 39·7 Kal., der Vergleich mit der Haltezeit von KNO_3 für Q_{NaOH} 40·8 Kal., also nahe denselben Wert liefert. Die letztern sind in der ersten Kolumne der Tabelle 8 enthalten; die zweite Kolumne enthält die Werte der Umwandlungswärme, die dritte das Verhältnis beider Wärmetönungen.

Tabelle 8.

	Schmelz-wärme pro g in Kal. Q_1	Schmelz-wärme pro Mol in Kal.	Umwandlungs-wärme pro g in Kal. Q_2	Umwandlungs-wärme pro Mol in Kal.	$\frac{Q_2}{Q_1}$
NaOH	40·0	1602	24·7	990	1·62
KOH	28·6	1606	27·1	1522	1·06
RbOH	15·8	1614	16·8	1702	0·94
CsOH	10·7	1609	11·8	1763	0·91

Die Berechnung der letztern Grösse geschah nach der Formel von Hüttner und Tammann[2]), nach welcher die Schmelzwärme durch die Umwandlungswärme:

$$\frac{Q_{\text{Sch}}}{Q_U} = \frac{t_1}{t_2} \frac{\frac{dT_1}{dz}}{\frac{dT_2}{dz}},$$

wo t die Haltezeit und $\frac{dT}{dz}$ die Abkühlungsgeschwindigkeit bedeutet.

Nachdem so die Schmelzwärme, wie das Verhältnis der Schmelz- zur Umwandlungswärme bekannt war, konnte auch die Umwandlungswärme absolut berechnet werden. Wie aus der dritten Kolonne der Tabelle 8 ersichtlich, ist diese beim $NaOH$ kleiner, beim KOH gleich

[1]) Phys. Review. **28,** 12 (1909).

[2]) Hüttner und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **43,** 219 (1905).

gross, im Falle das *RbOH* und *CsOH* etwas grösser[1]) als die Schmelzwärme.

Die so erhaltenen Zahlen stellen wegen der Schwierigkeit, die Haltezeiten aus den Abkühlungskurven zu ermitteln, und wegen der sicherlich nicht streng erfüllten Annahme gleicher Wärmeleitfähigkeit der Schmelzen nur annähernd richtige Werte dar, doch ist aus diesen klar ersichtlich, dass die Umwandlung der Alkalihydroxyde mit einer bedeutenden Wärmeentwicklung verbunden ist. Genauere Werte dieser Wärmetönung wird die Ermittlung der Lösungswärme der Alkalihydroxyde liefern, falls es gelingt durch Abschrecken der Schmelze den Umwandlungspunkt zu überspringen.

Zusammenfassung.

Nach der Konstruktion eines gegen geschmolzene Ätzalkalien widerstandsfähigen Silber—Nickelthermoelementes wurden mit diesem die Abkühlungskurven von wasserfreiem *NaOH*, *KOH*, *RbOH* und *CsOH* aufgenommen und die Zustandsdiagramme *NaOH—KOH*, *KOH—RbOH* und *RbOH—NaOH* ermittelt.

Die Abkühlungskurven ergaben die bis jetzt unbekannten Schmelzpunkte der Alkalihydroxyde und zeigten das Auftreten von polymorphen Umwandlungen in allen vier Fällen an. Das Zustandsdiagramm Natriumhydroxyd—Kaliumhydroxyd stellt den III. Fall der Mischkristalltypen nach Roozeboom dar, das dazu gehörige Umwandlungsdiagramm den dritten Spezialfall des I. Roozeboomschen Umwandlungstypus.

Das Diagramm Kaliumhydroxyd—Rubidiumhydroxyd entsteht durch die Kombination zweier Fälle des oben genannten III. Typus, das Umwandlungsdiagramm durch die Kombination zweier Fälle des oben erwähnten I. Umwandlungstypus.

Das Natriumhydroxyd—Rubidiumhydroxyddiagramm ist die Kombination des fünften und dritten Roozeboomschen Falles, das entsprechende Umwandlungsdiagramm stellt einen Spezialfall der dritten Unterabteilung des I. Umwandlungstypus dar.

Es wurden aus den Haltezeiten der Abkühlungskurven die Schmelz- und Umwandlungswärmen der Alkalihydroxyde berechnet.

---

[1]) Hüttner und Tammann fanden in $LiSO_4$ (loc. cit.) einen Körper, dessen Umwandlungswärme das Fünffache seiner Schmelzwärme beträgt, auch Wismutoxyd hat nach Guertler [Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 228 (1903)] eine grössere Umwandlungswärme als Schmelzwärme.

Zürich, Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie des eidgen. Polytechnikums, Winter 1910.

Über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen.

Vierte Mitteilung[1]).

Von

Robert Marc.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Aus dem Mineralog. Institut der Universität Jena.)

(Eingegangen am 28. 4. 10.)

Die Resultate meiner bisherigen Abhandlungen über dieses Thema gipfelten in der Erkenntnis, dass:

1. der Vorgang der Kristallisation ein relativ langsamer, leicht messbarer Vorgang ist, und dass er im Gegensatz zu dem Vorgang der Auflösung bei genügend intensiver Rührung dem Noyes-Nernstschen Gesetz nicht mehr gehorcht;

2. dass gewisse Fremdstoffe, die von dem Kristall adsorbiert werden, die Kristallisation sehr stark hintanzuhalten vermögen, woraus im Verein mit der Beobachtung, dass im Augenblicke der Impfung eine kurze, besonders rasche Konzentrationsabnahme sich vollzieht, auf eine Adsorption, als dem Kristallisationsvorgang voraufgehend, geschlossen wurde.

3. dass die gleichen Stoffe, die die Kristallisation praktisch vollständig zum Stillstand bringen, auf den entgegengesetzten Vorgang nicht den geringsten Einfluss ausüben. Diese Erkenntnis erschien deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil durch dieselbe die allgemein übliche kinetische Auffassung des Gleichgewichtes wenigstens für den speziellen Fall der Kristallisation widerlegt zu sein schien.

4. Schliesslich war gezeigt worden, dass eine überaus enge Beziehung zwischen der Adsorbierbarkeit von Zusätzen und ihrem Einfluss auf den Kristallhabitus besteht.

Die vorliegende Untersuchung bezweckte nun hauptsächlich, weiteres experimentelles Beweismaterial für die Adsorptionstheorie herbeizuschaffen, sowie, wenn möglich, den Zusammenhang zwischen Konzentration und adsorbierter Menge zu ermitteln. Ferner sollte versucht werden, eine Aufklärung über den Grad der zweiten Ordnung zu bringen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1909).

Die Resultate.

Diese Ermittlungen seien gleich vorausgenommen.

Eine Beziehung zwischen Konzentration und adsorbierter Menge liess sich nicht auffinden; die Methoden sind viel zu ungenau. Die in der Abh. 2 S. 497 gegebene Proportionalität zwischen Konzentration und scheinbarer „adsorbierter Menge" liess sich nicht bestätigen und konnte anders erklärt werden.

Dagegen machten zahlreiche Versuche die Tatsache einer Adsorption noch mehr wahrscheinlich, indem ein bedeutender Einfluss selbst recht geringer, vielfach unbestimmbarer Verunreinigungen der Kristalle auf den Wert der „primären Verarmung" festgestellt werden konnte.

In betreff der zweiten Ordnung stellte es sich heraus, dass dieselbe nur etwa bis zu Temperaturen von ca. 13° den Vorgang wiedergibt, dass aber oberhalb dieser Temperatur die Kristallisation der Übersättigung einfach proportional ist. Der Übergang erfolgt ziemlich plötzlich.

Mit Farbstoff abgebremste Kristallisationen verliefen bei höherer Temperatur gleichfalls nach der ersten Ordnung, doch ist bei den relativ stark gebremsten die Berechnung etwas unsicher.

Die Messungen.

A. Der Adsorptionsvorgang.

In Abh. 2 sind die Verhältnisse $\frac{K_A}{K_M}$ zusammengestellt, d. h. das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante des Vorganges in der ersten halben Minute zu der mittlern Geschwindigkeitskonstante des übrigen Vorganges. Die Werte sind sämtlich mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode ermittelt, mit Ausnahme der aus der Abh. 1 mit angeführten Werte für Kaliumsulfat. Diese Werte sind auffallend viel niedriger als die nach der Leitfähigkeitsmethode für den gleichen Stoff ermittelten. Wie bereits in der Abh. 2 dargetan, waren die Messungen, auf Grund deren die Verhältnisse $\frac{K_A}{K_M}$ berechnet waren, nicht ad hoc angestellt, sondern diese erst gelegentlich einer spätern Durchrechnung der Resultate festgestellt worden. Bereits damals habe ich auf die grosse Unsicherheit, die dem Wert von K_A anhaftet, hingewiesen, da eine Brückeneinstellung eine halbe Minute nach Zusatz der Keime, also während der raschesten Kristallisation, notwendig mit grossen Fehlern behaftet sein muss. Ich habe damals genauere Untersuchungen in Aussicht gestellt. Es zeigte sich nun, dass die Werte von K_A nach der Leitfähigkeitsmethode durch-

weg wesentlich zu gross gefunden worden sind. Es findet nämlich durch Zusatz der Keime an und für sich eine Erniedrigung der Leitfähigkeit dadurch statt, dass der Weg zwischen den Elektroden verlängert wird. Diese Erniedrigung macht je nach der Leitfähigkeit der untersuchten Lösung 2 bis 10 mm des Brückendrahtes aus, da aber z. B. beim Kaliumsulfat für $+9^0$ die gesamte Änderung in der ersten halben Minute nur 4·8 mm beträgt, so sieht man, dass der gefundene Wert von K_A leicht um das Doppelte oder noch mehr zu gross sein kann. Ähnlich und teilweise noch ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse bei andern Stoffen und zumal in den Fällen, wo die untersuchte Übersättigung sehr gering war, die Änderung durch Kristallisation also gegenüber derjenigen durch Verlängerung des Weges stark zurücktritt. So erklären sich die beim Kaliumbichromat gefundenen Resultate.

Es war somit zunächst der Beweis noch zu erbringen, dass der schnellere Vorgang im ersten Augenblick überhaupt besteht.

Dies geht ja allerdings schon aus den Resultaten der in Abh. 1 angeführten Versuche hervor, bei denen, wie erinnerlich, die einzelnen Messungen durch Rückstandsanalyse gemacht wurden. Die Werte von $\frac{K_A}{K_M}$ betrugen nach denselben 2·51, 2·32, 1·75. In zweiter Linie konnten zur Kontrolle die von Wenk gemessenen Werte herbeigezogen werden, die ja gleichfalls nach der Methode der Rückstandsanalyse bestimmt worden sind. Für Kaliumsulfat I, S. 135, Versuche 2 und 3 berechnet sich die korrigierte Konstante für die erste Messung, also K_A, zu 270, bzw. 215, K_M ist 139, bzw. 135, woraus sich $\frac{K_A}{K_M} = 1{\cdot}93$, bzw. 1·60 ergibt. Dabei hat Wenk zwischen der ersten und zweiten Messung eine ganze Minute verstreichen lassen, wodurch natürlich der Wert von K_A erniedrigt wird. Für Versuch 1 von Wenk würde sich das Verhältnis zu nahe 3·5 berechnen, doch scheint hier bereits vor dem Impfen Kristallisation eingetreten zu sein, worauf auch die relativ hohe Geschwindigkeitskonstante deutet.

Weiterhin habe ich selbst eine neue Serie von Kontrollversuchen angestellt, sowohl mit Kaliumsulfat als auch mit Kaliumbichromat, und fand das Ergebnis dieser frühern Messungen durchaus bestätigt. Hierbei erwies sich die wichtige Tatsache, die bereits oben erwähnt worden ist, dass bei einer Reihe von Keimproben der Wert von K_A nicht grösser, sondern bisweilen eher kleiner war als die mittlere Geschwindigkeit, doch konnte der Wert durch Umkristallisieren und andere Reinigungsmethoden sukzessive vergrössert werden und schliesslich die normale

Höhe erhalten. Hierbei erweist sich die Menge der wirkenden Verunreinigungen als ausserordentlich gering und von verschiedenster Art, entzieht sich aber meist der direkten Nachweisbarkeit; es erscheint am vorteilhaftesten, die Versuche hier in chronologischer Reihenfolge anzuführen und mit einigen kurzen Erläuterungen über die Behandlung der Keime zu versehen.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich meist so, dass die Konzentration der Lösung durch Rückstandsanalyse von 5 ccm bestimmt wurde, und zwar einmal vor Zusatz und dann eine halbe Minute nach Zusatz der Keime und schliesslich nach Ablauf des Versuches, während der Verlauf selbst durch Messung der Leitfähigkeitsänderung verfolgt wurde[1]). In einigen Fällen wurden nur Rückstandsanalysen ausgeführt. Da neuerdings Zweifel an der Genauigkeit meiner Messungen ausgesprochen worden sind, habe ich eine besondere Sorgfalt auf die Reproduzierbarkeit derselben gelegt und werde über dieselbe am Schluss des experimentellen Teiles noch ausführlich Rechenschaft ablegen, so sehr es mir auch widerstrebt, hierdurch die Berichterstattung meiner Arbeiten in die Länge zu ziehen.

Es folgen zunächst einige Versuche mit Kaliumsulfat, die mit Keimen, die mit *A* bezeichnet sind, ausgeführt wurden. Diese Keime

Tabelle 1.

Versuch 28.
Temperatur 0°. Keime: *A*.
Analysenmethode: Rückstand.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	1·770	153	170
0	1·558	177	177
1·5	1·102	168	158
4	0·761	193	178
7·5	0·479	227	200
12	0·297		

Versuch 30.
Temperatur 0°. Keime: *A*.
Analysenmethode: Rückstand.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	1·386	115	121
0	1·283	139	139
1	1·89	130	126
2½	0·006	160	149
4½	0·969	171	155
6½	0·630	178	158
9½	0·505		

4

Versuch 45.
Temperatur 0°. Keime: *A*.
Analysenmethode: Kombiniert.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	1·34	133	140
½	1·23		
0	1·16	148	148
1	0·99	137	135
2	0·88	145	140
3·25	0·75	148	140
5·25	0·61	174	161
8·75	0·42		

Anmerkung. *A* bedeutet in den Tabellen Anfangsübersättigung; zwischen ihr und dem Werte 0 liegt ½ Minute. Bei der „kombinierten“ Methode beginnt die Leitfähigkeitsmessung gleich nach der zweiten Pipettierung.

K ist in den Tabellen 1 bis 6 $= K \cdot 10^3$.

[1]) Diese Methode ist in den Tabellen als „kombiniert“ bezeichnet worden.

hatte ich aus einem reinen Handelspräparat durch Auflösen, Filtrieren und Kristallisieren nach der bereits beschriebenen Methode erhalten. Das Ausgangsprodukt roch ein wenig jodoformähnlich, doch verlor sich dieser Geruch mit der Zeit. Das umkristallisierte Produkt besass keinerlei derartigen Geruch.

Man sieht, dass bei Verwendung der Keime Probe *A* der Vorgang im ersten Augenblick eher langsamer als rascher verläuft als während der übrigen Zeit.

Die Keime *A* wurden nun einer einmaligen Umkristallisation unterworfen aus möglichst reinem, fettfreiem Wasser und wie gewöhnlich bei ca. 80° getrocknet: Keime *C* und *D*. Ferner wurden Keime, die noch von den in Abhandlung 2 beschriebenen Versuchen stammten, verwendet: Keime *B*. Die Messungen mit diesen letztern ergaben das gleiche Verhältnis zwischen K_A und K_M, wie die frühern Messungen (Abhandlung 1) die Versuche mit *C* und *D* ein etwas geringeres, immerhin aber wesentlich höheres als die Versuche mit Keimen *A*. Es wurde daher angenommen, dass die Keime *A* eine Verunreinigung enthielten, die durch Umkristallisieren zum grössten Teil entfernt werden kann. Um festzustellen, ob diese Verunreinigung organischer Natur sei, wurden die Keime *A* stark erhitzt. Hierbei färbten sich dieselben schwach braunstichig: Keime *E*. Die mit diesen Keimen *E* angestellten Messungen ergaben gleichfalls einen wesentlich höhern Anfangswert. Um nun zu zeigen, dass dieser Anfangswert nicht etwa dadurch höher geworden sei, dass beim Erhitzen die Oberfläche in irgendwelcher Weise, z. B. durch Rissigwerden verändert wird, wurde eine andere Portion Kaliumsulfat zuerst erhitzt und dann umkristallisiert, und wie gewöhnlich bei 80° getrocknet. Auch hier wurde das übliche Verhältnis von $K_A : K_M$ erhalten: Keime *F*.

Die Resultate dieser Versuche folgen in der nachstehenden Tabelle 2.

Diese Versuche beweisen, wie gerade die Konstante des ersten Wertes von geringen Verunreinigungen beeinflusst wird. Um über die Menge solcher Verunreinigungen mir ein Bild zu machen, verfuhr ich folgendermassen: Zu einer gesättigten Lösung von reinem Kaliumsulfat wurde eine geringe Menge Chinolingelb gegeben, und zwar 1 ccm einer 0·3%-igen Lösung zu 200 ccm gesättigter Kaliumsulfatlösung. Hierzu wurden 6 g Keime *E* gegeben und ca. $^1/_2$ Stunde gerührt. Die Keime färbten sich deutlich gelb. Die Farbstoffkonzentration der Lösung war vor und nach Zusatz der Keime kolorimetrisch untersucht worden, und es konnte auf diese Weise festgestellt werden, dass die Keime auf ihrer Oberfläche weniger als die Hälfte und mehr als $^1/_3$ der vorhandenen Farbstoffmenge

gebunden hatten, d. h. also ca. 0·0015 g Farbstoff auf 6 g Keimen. Mit 5 g dieser Keime wurde ein analoger Versuch wie die frühern angestellt. Es ergab sich, dass diese Menge von Farbstoff bereits genügt hatte, um den Wert der ersten Messung sehr stark herabzudrücken, während die Geschwindigkeit des Vorganges an sich nicht merklich beeinflusst wird. Hierbei ist zu bemerken, dass sich anscheinend zwischen der ungefärbten Lösung und den gefärbten Keimen sehr rasch Adsorptionsgleichgewicht einstellt, denn die nach einer halben Minute abpi-

Tabelle 2.

Versuch 37.

Keime *B*. Analysenmethode: Kombiniert.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	1·47	279	289
1/2	1·22		
0	1·19		
0·75	1·09	103	103
1·75	0·94	128	127
3	0·77	153	147
4·25	0·71	134	127
6·25	0·54	162	154
8·25	0·49	146	135
11·5	0·40	144	133
15·5	0·33	141	130
		Mittel	133

$K_A : K_M = 2·1.$

Versuch 38.

Keime *C*. Analysenmethode: Kombiniert

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	1·32	180	183
1/2	1·18		
0	1·27		
1	1·15	82·2	82·2
2	0·97	122	119
3	0·84	134	129
4·75	0·78	104	99
6·25	0·66	116	110
8·75	0·59	104	97
11·5	0·50	106	97
15·5	0·40	111	101
22·0	0·28	127	114
		Mittel	105

$K_A : K_M = 1·75.$

Versuch 39.

Keime *D*. Analysenmethode: Kombiniert.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	1·37	166	176
1/2	1·26		
0	1·16		
1	0·98	158	158
2	0·85	157	155
3·5	0·74	140	136
5	0·63	145	140
7·25	0·49	162	154
10·25	0·38	172	161
16	0·28	174	160
		Mittel	152

$K_A : K_M = 1·2.$

Versuch 44.

Keime *D*. Analysenmethode: Kombiniert.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	1·35	185	195
1/2	1·20		
0	1·15		
1	1·00	130	130
2	0·91	115	114
3·25	0·79	122	119
5·25	0·66	123	118
8·25	0·61	93	89
13·25	0·33	163	151
		Mittel	120

$K_A : K_M = 1·6.$

Versuch 57.

Keime *E*. Analysenmethode: Kombiniert.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{\text{unkorr.}}$	$K_{\text{korr.}}$
A	1·37	180	187
1/2	1·22		
0	1·22		
1	1·05	133	133
2·5	0·89	122	119
4·5	0·76	110	107
7·5	0·59	117	111
12·5	0·40	134	125
		Mittel	119

$K_A : K_M = 1{\cdot}6.$

Versuch 58.

Keime *E*. Analysenmethode: Kombiniert

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{\text{unkorr.}}$	$K_{\text{korr.}}$
A	1·41	182	190
1/2	1·25		
0	1·22		
1	1·09	98	98
2·5	0·91	112	109
4·0	0·78	116	111
6·0	0·65	120	114
9·25	0·51	123	115
15.5	0·34	137	126
		Mittel	112

$K_A : K_M = 1{\cdot}7.$

Versuch 59.

Keime *F*. Analysenmethode: Kombiniert.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{\text{unkorr.}}$	$K_{\text{korr.}}$
A	1·332	282	299
1/2	1·125		
0	1·06		
1	0·91	156	156
2	0·80	153	151
3·5	0·68	151	147
5	0·59	150	147
7·5	0·47	162	154
11·5	0·35	166	156
		Mittel	152

$K_A : K_M = 1{\cdot}97.$

Versuch 60.

Keime *F*. Analysenmethode: Kombiniert.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{\text{unkorr.}}$	$K_{\text{korr.}}$
A	1·308	297	316
1/2	1·095		
0	1·03		
1	0·87	142	142
2	0·77	164	162
3·5	0·67	149	146
5·5	0·52	173	167
8·5	0·40	180	171
13·5	0·29	183	172
		Mittel	160

$K_A : K_M = 1{\cdot}98.$

pettierte Lösung ist bereits deutlich gelb gefärbt und verändert diese Farbe bis zum Schluss des Versuches nicht mehr merklich.

Bei einer ca. dreimal grössern Farbstoffkonzentration ging das Verhältnis $K_A : K_M$ noch weiter auf weniger als 1·1 herunter.

Auch für Kaliumbichromat wurde das Verhältnis von $K_A : K_M$ neu bestimmt. Die Keime wurden aus reinem Kaliumbichromat, das ein paar Stunden auf ca. 200° erhitzt worden war, durch Umkristallisieren aus frisch umdestilliertem, fettfreiem Wasser erhalten, abgesaugt und bei ca. 80° zwischen Fliesspapier getrocknet. Erhitzen nach dem Umkristallisieren ergibt ganz unrichtige Werte, da, wie man sich leicht überzeugen kann, dann das Kaliumbichromat nur langsam benetzt wird.

Die nach der oben geschilderten Methode dargestellten Keime

Tabelle 3.

Versuch 61.

Keime F gefärbt. Analysenmethode: Kombiniert.

Zeit in Minuten	Übersättigung in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	1·345	178·3	191
$^1/_2$	1·201		
0	1·06		
1	0·92	144	144
2	0·82	138	136
3	0·72	148	145
4·5	0·63	143	139
6·5	0·51	157	149
10·0	0·38	169	159
		Mittel	145

$K_A : K_M = 1·32.$

ergaben, wie erwartet, ein wesentlich niedrigeres Verhältnis von $\frac{K_A}{K_M}$ als in Abhandlung 2 angegeben war. Das Verhältnis ist etwa von der gleichen Grösse wie beim Kaliumsulfat. Vgl. Tabelle 4, Versuche 74 und 75.

Tabelle 4.

Versuch 74.

Analysenmethode: Kombiniert.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	0·769	134	151
$^1/_2$	0·508		
0	0·380		
1	0·275	101	101
2	0·220	96	95
3·5	0.165	98	96
5·5	0·125	97	95
9.5	0·075	113	109
		Mittel:	99

$K_A : K_M = 1·52$

Versuch 75.

Analysenmethode: Kombiniert.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	0.864	167·7	190
$^1/_2$	0.501		
0	0·400		
1	0·280	107	107
2	0·220	102	101
3·5	0·165	102	100
5·5	0·125	100	97
8.5	0.085	109	105
		Mittel:	102

$K_A : K_M = 1·86.$

Die Tatsache, dass bei 0° dem **normalen** Kristallisationsvorgang ein rascher verlaufender Vorgang vorausgeht, scheint hiernach definitiv experimentell erhärtet zu sein.

Herr Professor **Tammann** hatte nun die grosse Liebenswürdigkeit, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, dass die oben beschriebene Tatsache eventuell auch noch anders erklärbar sei.

Ich habe zwar nachgewiesen, Abh. 2, S. 477, dass der Vorgang im ganzen sich genügend isotherm vollziehe, es sei aber wohl möglich,

dass bei der grossen Reaktionsgeschwindigkeit die Temperatur der kristallisierenden Schicht merklich höher sei als die ihrer Umgebung. Dann würde der im ersten Augenblick stattfindende Vorgang notwendig rascher sein müssen als die folgenden, da infolge der Erwärmung der kristallisierenden Schicht die relative Übersättigung geringer wird. Dieser Einwand liesse sich am besten dadurch widerlegen, dass ein Stoff mit negativem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit untersucht würde.

Gegen diese Erklärungsmöglichkeit sprechen nun aber eine ganze Reihe Tatsachen. Es wäre demnach der Verlauf der Kristallisation bis zu einem gewissen Grade von der Wärmediffusion aus der kristallisierenden Schicht nach der umgebenden Lösung abhängig; diese Wärmediffusion hängt aber naturgemäss ebenso wie die stoffliche von der Rührgeschwindigkeit ab, es müsste also einerseits die Kristallisationsgeschwindigkeit selbst von der Intensität der Rührung abhängen, anderseits der Wert $\frac{K_A}{K_M}$ mit steigender Rührgeschwindigkeit abnehmen; beides ist nicht der Fall. Zweitens müsste mit wachsender Kristallisationsgeschwindigkeit, z. B. infolge höherer Temperatur, der Wert von $\frac{K_A}{K_M}$ zunehmen, während er im Gegenteil bei höherer Temperatur abnimmt, wie im folgenden Kapitel gezeigt werden wird.

Drittens müsste die entwickelte Wärme in der kristallisierenden Schicht mit abnehmender Übersättigung geringer werden, mithin die Kristallisationsgeschwindigkeit langsamer abnehmen, als der einfachen Proportionalität entspricht, d. h., der Verlauf müsste niedriger als erster Ordnung sein, während er im Gegenteil höherer Ordnung ist.

Vor allen Dingen spricht aber die Tatsache, dass bei Stoffen mit positivem Temperaturkoeffizienten unter Umständen der raschere Vorgang im ersten Augenblick nicht stattfindet, wie dies soeben dargetan worden ist, gegen die eben erwähnte Erklärungsmöglichkeit.

Immerhin hätte ich gern nach dem Vorschlag von Herrn Professor Tammann auch einen Stoff mit negativem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit untersucht, es ergab sich aber, dass von den wenigen Stoffen mit negativem Temperaturkoeffizienten nicht einer für die Untersuchungen geeignet erschien, da die Forderung, geringe Löslichkeit (aber auch nicht zu geringe) erfüllt sein muss. Der einzige Stoff, der nach eingehender Prüfung geeignet erschien, war Lanthansulfat, das mir jedoch in genügender Menge und Reinheit nicht zugänglich war. Es ergibt nun aber eine einfache Überlegung, dass

überhaupt nicht das Vorzeichen, sondern nur die Grösse des Temperaturkoeffizienten ausschlaggebend sein kann. Ein Stoff mit grossem negativem Temperaturkoeffizienten müsste genau die gleiche Erscheinung zeigen, wie einer mit positivem. Am geeignetsten wäre daher für die Prüfung ein Stoff mit dem Temperaturkoeffizienten 0. Es besitzt nun aber Kaliumsulfat einen relativ kleinen, Kaliumbichromat dagegen einen recht bedeutenden Temperaturkoeffizienten.

Löslichkeit des:	K_2SO_4	$K_2Cr_2O_7$
für 0°	7·35	5·0
10°	9·22	8·5
20°	11·11	13·1

Nichtsdestoweniger ist das Verhältnis $\frac{K_A}{K_M}$ für Kaliumbichromat eher kleiner als für Kaliumsulfat.

Nehmen wir die bekannte thermochemische Beziehung zwischen Temperaturkoeffizienten und Wärmetönung als für den vorliegenden Fall geltend an, was bei der geringen Entfernung vom Gleichgewicht ziemlich genau zutreffen dürfte, so finden wir die Kristallisationswärme des Kaliumsulfates zu 3470, diejenige des Kaliumbichromates zu 8140 kal.

In der ersten halben Minute kristallisieren im Durchschnitt 0·18 g K_2SO_4 und 0·31 g Kaliumbichromat. Die in der ersten halben Minute entwickelte Wärme beträgt also $\frac{625}{{}^1/_3 M}$ kal. einerseits, $\frac{2520}{{}^1/_3 M'}$ kal. anderseits.

Machen wir nun die Annahme, dass die Oberfläche der 3 g Kaliumbichromatkeime und der 5 g Kaliumsulfatkeime angenähert gleich ist[1]), dass ferner die spezifische Wärme und Wärmediffusion der beiden Lösungen gleichfalls gleich ist, so würde die Oberflächenschicht des Kaliumsulfates um $6{\cdot}84\,y^0$, die des Kaliumbichromates um $19{\cdot}2\,y^0$ über die Temperatur der Umgebung erwärmt werden. Nun steigt die Löslichkeit des Kaliumsulfates um etwa das 0·025-fache ihres Betrages pro Grad, die des Bichromates um das 0·07-fache an. Die Löslichkeit in der Grenzschicht würde dann beim Kaliumsulfat auf das $0{\cdot}025\,.\,6{\cdot}84\,y$-fache, die des Bichromates auf das $0{\cdot}07\,.\,19{\cdot}2\,y$-fache ansteigen, also 8 mal so stark. Überlegt man noch, dass für die Kristallisationsgeschwindigkeit nicht die Konzentration, sondern die Übersättigung massgebend ist, so sieht man leicht, dass, wenn das Abnehmen nach

[1]) Die Körnung ist angenähert die gleiche, auch die Ausbildung der Keime (kurze Stäbchen) nur wenig verschieden, so dass die Oberfläche des Kaliumsulfates eventuell noch als grösser anzunehmen ist, wodurch das Resultat noch günstiger würde. Jedenfalls kann der Fehler, den wir durch unsere Annahme machen, nur sehr gering sein.

der ersten halben Minute beim Kaliumsulfat auf eine Erwärmung der Schicht zurückzuführen ist, die Kristallisation beim Kaliumbichromat durch diesen Umstand fast ganz zum Stillstand gebracht werden müsste, während tatsächlich die Werte $\frac{K_A}{K_M}$ für die beiden Stoffe ziemlich gleich sind.

B. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei höhern Temperaturen.

Um in den Mechanismus eines komplizierten Vorganges einzudringen, ist es bekanntlich am zweckmässigsten, gewisse Bedingungen, unter denen die Reaktion vorgenommen wird, zu variieren, da dann die einzelnen die Komplikation durch Überlagerung bedingenden Vorgänge durch diese Änderungen verschieden beeinflusst werden.

Solche Änderungen sind im wesentlichen Änderungen der Geschwindigkeit durch Temperaturänderung; hierbei können eventuell sich überlagernde Vorgänge getrennt werden, wenn sie merklich verschiedene Temperaturkoeffizienten besitzen, und Änderungen der Geschwindigkeit durch Katalysatoren. Beide Möglichkeiten schienen im vorliegenden Falle gegeben, und es bestand daher die Hoffnung, auf diese Weise die bereits früher ausgesprochene Vermutung, dass die zweite Ordnung durch Übereinanderlagerung zustande kommt, zu prüfen.

Die Versuche bei höherer Temperatur ergaben nun zunächst die überraschende Tatsache, dass der Vorgang bei 25°, und wie es sich später herausstellte, auch bei 22 und 17°, ziemlich gut durch eine Reaktion erster Ordnung dargestellt wird, und dass hier der Wert $\frac{K_A}{K_M}$ nur wenig höher als 1 ist.

Diese letztere Tatsache ist jedoch leicht verständlich, da, infolge der raschen Kristallisation, in der ersten halben Minute bereits ein sehr erheblicher Teil des gesamten Vorganges abläuft.

Die Methoden.

Der grösste Teil der Messungen ist nach der Methode der Rückstandsanalyse gemacht worden, da bei der grossen Geschwindigkeit, mit der der Vorgang sich vollzieht, namentlich in der ersten Phase, eine genaue Brückeneinstellung nicht möglich erschien, immerhin sind des Vergleiches halber auch einige Versuche mit der Leitfähigkeitsmethode gemacht worden; schliesslich kam noch eine dritte Methode der Analyse in Anwendung, die darin bestand, die Flüssigkeitsproben abzupipettieren und in gewogene Röhrchen mit Wasser fliessen zu lassen. Die

Röhrchen werden hierauf von neuem gewogen und die Konzentration der Lösung mit einer eigens zu diesem Zweck konstruierten Leitfähigkeitspipette bestimmt. Diese Methode ergab recht brauchbare Resultate.

In allen Fällen, wo zur Konzentrationsbestimmung Pipettierung erforderlich war, wurde für jede einzelne Pipettierung eine gesonderte trockene und mit trockenem Wattebausch versehene Pipette verwendet, da nur so bequem eine genügende Zahl von Pipettierungen ausgeführt werden und nur so vermieden werden kann, dass die Lösungen während des Abpipettierens in den Pipetten kristallisieren.

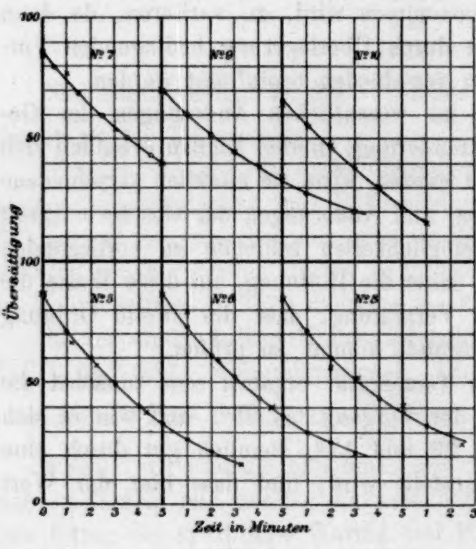


Fig. 1.

Infolge der grossen Reaktionsgeschwindigkeit ist nur ein Teil der Messungen so genau ausgefallen, dass eine Berechnung der Konstanten direkt aus den gemessenen Werten möglich war, in den meisten Fällen musste nach der bereits in der Abhandlung 1 beschriebenen Methode verfahren werden, durch die gefundenen Werte möglichst objektiv eine Kurve hindurchzulegen und dann den Verlauf dieser Kurve zu berechnen. Tabelle 5 zeigt die Fälle, wo eine

Tabelle 5.

Versuch 13.

Analysenmethode: Leitfähigkeitspipette.

Keime: *A*.

Zeit	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{\text{unkorr.}}$	$K_{\text{korr.}}$
A 40″	1·12 0·97	93·6	99·0
0	0·97		
5 0″	0·80	100·4	100·4
1′ 50″	0·70	77·3	75.7
2′ 50″	0·60	78·1	74·8
4′ 20″	0·44	85·8	79·8
6′ 20″	0·23	98·7	88·6
8′ 20″	0·20	82·3	73·1

Versuch 14.

Analysenmethode: Leitfähigkeitspipette.

Keime: *A*.

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{\text{unkorr.}}$	$K_{\text{korr.}}$
A $\frac{1}{2}$	1·045 0.93	101·2	107
0	0·93		
1	0·79	71	71
2	0·56	110	106
3	0·47	99	93
4·5	0·32	103	94
6·5	0·18	109	97
9·5	0·07	129	112

Versuch 48.
Analysenmethode: Kombiniert.
Keime: *B.*

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	0·86		
½	0·78	84·8	90·7
0	0·61		
1	0·49	95·1	95·1
2	0·43	76	75·5
4	0·30	77	75·3
7	0·16	83	80·0

Versuch 50.
Analysenmethode: Kombiniert.
Keime: *D.*

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
A	1·13		
½	0·95	118	127
0	0·83		
0·75	0·65	131	131
1·75	0·49	131	129
3	1·38	113	110
5	1·22	115	110

direkte Konstantenberechnung möglich war, Tabelle 6 diejenigen, wo aus der Kurve berechnet wurde. Fig. 1 gibt den Anschluss der Messungen an die der Berechnung zugrunde gelegten Kurven wieder. Die der Berechnung zugrunde liegenden Punkte sind in der Figur mit Kreisen, die direkt gemessenen mit Kreuzen bezeichnet.

Tabelle 6.

Versuch 5.
Analysenmethode: Rückstand.
Keime: *A.*

Direkt bestimmt		Werte aus der Kurve entnommen			
Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
0	0·87	0	0·87		
1¼	0·66	1	0·71	88·2	88·2
2¼	0·57	2	0·59	84·3	82·3
4¼	0·38	3	0·49	89·1	79·3
8¼	0·16	4	0·40	84·4	79·5
		5	0·33	84·2	78·0
		6	0·27	84·7	77·8
		7	0·22	85·3	77·9

Versuch 8.
Analysenmethode: Rückstand.
Keime: *A.*

Direkt bestimmt		Werte aus der Kurve entnommen			
Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
0	0·85	0	0·85		
1	0·70	1	0·71	78·1	78·1
2	0·56	2	0·60	75·6	73·7
3·1	0·52	3	0·52	71·1	68·0
5	0·41	4	0·44	71·5	67·6
7·5	0·25	5	0·38	69·9	65·0
		6	0·325	69·6	64·2

Versuch 6.
Analysenmethode: Rückstand.
Keime: *A.*

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
0	0·86	0	0·86		
1	0·79	1	0·73	70·8	70·8
2·25	0·59	2	0·61	71·0	69·3
4·5	0·40	3	0·525	71·4	68·2
8·5	0·205	4	0·44	72·8	68·8
14·5	0·12	5	0·37	75·3	70·0
		6	0·305	75·0	67·5
		7	0·25	76·7	69·6

Versuch 10.
Analysenmethode: Rückstand.
Keime: *A.*

Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
0	0·64	0	0·66		
1·1	0·56	1	0·56	71·3	71·3
2	0·47	2	0·465	76·0	76·2
4	0·30	3	0·38	79·9	77·4
6	0·16	4	0·30	85·6	81·5
		5	0·23	90·8	85·6

Versuch 7.
Analysenmethode: Rückstand.
Keime: *A*.

Direkt bestimmt		Werte aus der Kurve entnommen			
Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
0	0·84	0	0·865		
1	0·77	$^1/_2$	0·795	73·2	73·2
3	0·54	1·5	0·69	65·5	64·0
5	0·40	2·5	0·60	63·8	60·9
		3·5	0·51	65·4	61·5
		4·5	0·435	66·3	61·5

Versuch 9.
Analysenmethode: Rückstand.
Keime: *A*.

Direkt bestimmt		Werte aus der Kurve entnommen			
Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	$K_{unkorr.}$	$K_{korr.}$
0	0·70	0	0·70		
3	0·45	1	0·61	59·8	59·8
5	0·35	2	0·525	62·4	61·5
8	0·21	3	0·45	63·9	62·5
		4	0·385	64·9	62·7
		6	0·28	66·3	62·9

Wir sehen, dass die erste Ordnung ziemlich gut erfüllt ist. Der Wert für die erste halbe Minute ist bei den vier Versuchen, die direkt berechnet werden konnten, mit berechnet worden; er ist, wie man sieht, nur wenig höher als die Konstantenmittel, und zwar ist das Verhältnis für:

Versuch 50	1·06
„ 14	1·10
„ 48	1·11
„ 13	1·21

also immerhin ein wenig höher als 1.

Bei den aus der Kurve berechneten Versuchen liess sich natürlich über die Konstante der ersten Messung nicht viel aussagen, dieselbe ist daher fortgelassen. Um mir über ihren Wert wenigstens ein angenähertes Bild zu machen, habe ich die Werte der ersten und zweiten Pipettierungen der vier sichersten unter ihnen addiert und das Mittel aus denselben genommen; es waren:

Nr.	Übersättigung 1	Übersättigung 2
5	0·97	0·87
6	1·01	0·86
8	0·90	0·85
9	0·96	0·865
Mittel:	0·96	0·861

Daraus würde sich die Konstante der ersten Messung im Mittel zu 94·6 berechnen und nach Einführung einer angenäherten Korrektur, die etwa 5 bis 6% ausmacht, zu rund **100**.

Die Konstantenmittel der vier Versuche sind 80·4, 70·0, 69·4, 79·6, im Mittel 74·9. Woraus sich ein Verhältnis $\frac{K_A}{K_M}$ von 1·3 berechnen würde.

Dieses letztere Resultat ist naturgemäss sehr unsicher (so ist der Wert für Versuch 8 nur etwa 0·7, für Versuch 6 über 2) und kann daher bei der Beurteilung der Verhältnisse kaum mit berücksichtigt werden.

Die Möglichkeit lag nun nahe, die Änderung der Ordnung bei höherer Temperatur dadurch zu erklären, dass hier bereits die Kristallisationsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit überholt habe; das liess sich durch Messung der Auflösungsgeschwindigkeit leicht prüfen:

Versuch 52.

Zeit:	0′	½′	1′	2′	3′	5′
Untersättigung:	1·28	0·46	0·27	0·11	0·07	0·02

Während bei der Kristallisation die Übersättigung rund 4 Minuten braucht, um auf ihren halben Wert herabzusinken, braucht die Übersättigung bei der Auflösung nur etwa 10 bis 15 Sekunden dazu. Das Verhältnis $\frac{v_A}{v_K}$ beträgt hier also nahezu 16. Die Änderung der Reaktionsordnung kann daher nicht durch die eben erwähnte Annahme erklärt werden.

C. Versuche mit ruhenden Keimen.

Wie bereits erwähnt, ist von gewisser Seite die experimentelle Sicherheit meiner Versuche in Zweifel gezogen worden. Ich habe zwar, wie ich glaube, genügend überzeugend dargetan, dass diese Einwände jeder Grundlage entbehren, immerhin schien es mir wünschenswert, meine Versuche auch noch nach einer andern Methode auszuführen.

Vor allen Dingen sollte das Wirbeln der Keime aufgegeben werden; die Lösung sollte nur relativ zu den Keimen bewegt werden. Um nun trotzdem eine nicht zu geringe Oberfläche zu haben, verfuhr ich wie folgt:

Auf den Boden des bereits früher beschriebenen Leitfähigkeitsgefässes brachte ich eine gewisse Menge übersättigter Kaliumsulfatlösung, entfernte dieselbe bald wieder mittels einer Pipette und liess das Gefäss stehen. Es scheiden sich dann an den benetzten Stellen zahlreiche fest haftende kleine Kristalle ab. Nun wurden die seitlichen Ansätze mit Korken verschlossen und das Gefäss von neuem (jetzt aber bis obenhin) mit übersättigter Lösung gefüllt. Sämtliches Salz scheidet sich ausschliesslich am Boden des Gefässes, wo sich die Keime befinden, in Form eines fest haftenden Kuchens ab.

Man wiederholt diese Operation mehrere Male, bis der Kuchen die nötige Dicke erlangt hat. Nun werden die Korke aus den seitlichen

Ansätzen entfernt und diese sowie das gesamte von Kaliumsulfat nicht bedeckte Gefäss wird sorgfältig mit heissem Wasser gereinigt. Hierzu fertigt man sich vorteilhaft einen kleinen Irrigator mit passend gebogenem Glasrohr, mit dem man bequem in die Ansätze hinein kann. Das Gefäss wird sodann mit einem Fliesspapierbesen und weichen Läppchen ausgewischt und ist nun für die Messungen bereit. Zunächst lässt man noch drei bis vier blinde Kristallisationen sich vollziehen und konstatiert, dass sich in keinem Falle Kristalle in der Lösung befinden oder an irgend einer andern Stelle des Gefässes als auf dem Kuchen absetzen. Bei sorgfältigem Behandeln des Gefässes ist dies ziemlich leicht erreichbar. Nach jeder Operation wird das Gefäss frisch in der oben beschriebenen Weise gereinigt. Das Nachplatinieren der Elektroden muss natürlich in liegender Stellung und mit Hilfe einer Hilfselektrode geschehen. Ist der Apparat einmal beschickt, so können mit demselben beliebig viele Messungen gemacht werden, und das Arbeiten mit demselben gestaltet sich ausserordentlich einfach[1]).

Zunächst muss festgestellt werden, wie sich im Verlauf einer einzelnen Messung die Oberfläche ändert. Es stellte sich heraus, dass bei den ersten zwei bis drei Versuchen mit einem frisch beschickten Apparat die Oberfläche nicht unmerklich abnimmt, dann aber praktisch konstant bleibt, wie sich durch Vergleich zweier aufeinander folgender Versuche ergibt. Die Anbringung einer Korrektur ist daher nicht erforderlich. Dass im Anfang die Oberfläche abnimmt, ist erklärlich, da zahlreiche Kristallnadeln aus dem Kuchen herausragen. Diese verschwinden aber bald, und der Kuchen wird fast ausschliesslich von grossen Kristallflächen begrenzt.

Die Messungen gestalteten sich so, dass zunächst der Apparat einige Zeit im Thermostaten (bzw. Eisbad) belassen wurde, um die Temperatur desselben anzunehmen. Die übersättigte Lösung wurde getrennt von demselben gekühlt und dann zugegeben. Nun liess ich bis zur ersten Messung etwa 10′ verstreichen, um dem System Zeit zu geben, sich vollständig ins Temperaturgleichgewicht zu setzen, und machte dann die erste Messung. Diese ist als Wert für die Zeit 0′ in der Tabelle angeführt. Während der Messung kann bei dem relativ langsam erfolgenden Vorgang die Rührung ohne merkliche Fehler abgestellt werden,

[1]) Ich habe den Apparat als Übungsapparat in meinem Praktikum eingeführt und lasse mit demselben Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeiten messen. Gegenüber den meisten kinetischen Messungen haben diese den Vorzug, dass sie, wenn alles hergerichtet ist, in einem dreistündigen Nachmittagspraktikum bequem ausgeführt werden können. Der Apparat wird mit sämtlichen Zubehörteilen von F. O. R. Götze in Leipzig geliefert.

wodurch das Messen wesentlich erleichtert wird. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Die Resultate, die mit diesem Apparat erhalten wurden, haben die mit den gewirbelten Keimen erhaltenen durchaus bestätigt, soweit das bei der veränderten Anordnung möglich war. Die rapidere Abnahme im ersten Augenblick konnte hier natürlich nicht festgestellt werden, denn dazu ist die Oberfläche viel zu klein.

Tabelle 7.

Versuche bei 0°.

Versuch 77. Rührgeschwindigk. 890 Umdrehungen in der Minute			Versuch 78. Rührgeschwindigkeit 690 Umdrehungen in der Minute			Versuch 79. Rührgeschwindigkeit 1000 Umdrehungen in der Minute		
Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	Konst. [1]) II. Ordn.	Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	Konstante II. Ordn.	Zeit in Min.	Übers. in g pro 100 ccm	Konstante II. Ordn
0	1·54	35	0	1·67	50	0	1·325	33
5	1·50	38	6	1·59	46	10	1·26	39
17	1·365	37	18·5	1·46	39	31	1·14	42
33	1·27	45	31	1·39	39	50	1·035	41·5
64	1·07	37	45	1·29	39	80	0·92	42·5
198	0·71	38	65	1·17	38·5	113	0·81	42·2
278	0·57	42	85	1·08	37	155	0·71	46
328	0·49	40	122	0·95	38·5	264	0·51	48
405	0·44	39	165	0·82		319	0·44	
513	0·375							

Versuch 80. Rührgeschwindigkeit 1000 Umdrehungen in der Minute.			Versuch 80a. Auflösung. Rührgeschwindigkeit 1000 Umdrehungen in der Minute.		
Zeit in Minuten	Übers. in g pro 100 ccm	Konstante d. II. Ordnung	Zeit in Minuten	Untersättigung in g pro 100 ccm	Konstante d. I. Ordnung
0	1·34	35	0	0·92	132
10	1·28	44	9·5	0·69	133
30	1·14	42	14·5	0·59	127
60	1·00	41	19·5	0·52	126
90	0·90	41	30·5	0·38	131
120	0·81	38	39·5	0·28	122
165	0·73	42	54·5	0·20	
320	0·48				

Wir erkennen aus der Tabelle, dass auch nach dieser gänzlich veränderten Methode bei 0° die Reaktion nach der zweiten Ordnung verläuft, dass die Grösse der Konstanten von der Rührgeschwindigkeit unabhängig ist, und dass die Auflösung auch hier wesentlich rascher

[1]) Konstante in Tabellen 7 und 8 = $K \cdot 10^4$.

als die Kristallisation sich vollzieht[1]). Der Vorgang der Auflösung erfolgt, wie die Konstanten zeigen, ganz genau nach der ersten Ordnung.

Diese Versuche dürften wohl geeignet sein, auch die letzten Zweifel an der experimentellen Richtigkeit meiner bisherigen Messungen zu beheben.

Ich habe nun auch für höhere Temperaturen Messungen mit dem beschriebenen Apparat angestellt.

Die Versuche sind nicht ganz so gut wie die bei 0° erhaltenen, was sich aus der im Vergleich zur Löslichkeit viel geringern Übersättigung leicht erklärt, immerhin aber vollständig eindeutig. Grosse Schwierigkeiten macht es hierbei, die sogenannte Endkonzentration mit genügender Sicherheit festzustellen, denn bereits Fehler von ca. $^1/_2$% rufen sehr bedeutende Abweichungen in der Konstante hervor, wie weiter unten gezeigt werden wird. Bei 0° verfuhr ich so, dass die Lösung nach dem Versuch in ein anderes Gefäss abgegossen und hier mehrere Stunden mit einigen Grammen Kristallpulver gerührt wurde. Dann wurden mehrere Proben abpipettiert und der Gehalt durch Rückstandsanalyse bestimmt. Bei höherer Temperatur, wo der Vorgang rascher verlief, war es vorteilhafter, denselben bis zu Ende in dem gleichen Gefäss ablaufen zu lassen und so den Endwert direkt zu bestimmen. Zur Kontrolle des so gefundenen Endwertes dient die graphische Aufzeichnung des Reaktionsverlaufes. Ein unrichtiger Wert macht sich übrigens alsbald bei der Konstantenberechnung durch ein starkes Anwachsen oder Abfallen der letzten Konstanten bemerkbar. Bei drei von den acht nachstehend angeführten Versuchen zeigen die Konstanten einen deutlich abfallenden Gang, zumal im ersten Teile, doch lässt sich leicht einsehen, dass lediglich der erste, resp. erste und zweite Wert zu hoch ausgefallen sind. Der Grund dürfte darin zu sehen sein, dass sich noch nicht vollständig Temperaturgleichgewicht eingestellt hat. Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass durch die Rührung die Temperatur ansteigt, und zwar um ca. 0·1 bis 0·2°. Die erwähnten Differenzen werden aber durch Abweichungen von 0·1° bereits vollständig erklärt, wie in dem letzten Kapitel noch eingehender erwähnt werden soll. In den erwähnten drei Fällen sind neben die vom ersten Wert ab gerechneten Konstanten die vom dritten Wert ab gerechneten geschrieben, und man erkennt leicht, dass dann alle Abweichungen aufhören.

Die Messungen, die bei den Temperaturen 25·3, 21·1 und 17·7°

[1]) In Versuch 79 braucht die Übersättigung 184 Min., um von dem Wert 0·92 auf den Wert 0·51 zu gelangen, die Auflösung für das gleiche Intervall nur 19·5 Min. Es ergibt sich also hier das Verhältnis $V_K / V_A = 9·5$.

ausgeführt wurden, ergaben, dass übereinstimmend mit dem nach der frühern Methode gemachten Befund der Vorgang bei höherer Temperatur einfach proportional der Übersättigung verläuft, und dass bei 17° noch keine Abweichung von diesem Schema zu bemerken ist. Da wir früher für 10° noch eine zweite Ordnung als streng gültig gefunden hatten, so sieht man, dass der Übergang zwischen erster und zweiter Ordnung ziemlich sprungweise in dem kurzen Intervall von nur 7° erfolgt. Die Resultate der Messungen finden sich in nachstehender Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8[1]).

Versuch 81.
Temperatur 25·3°.

Zeit in Min.	Leitf. in rezipr. Ohm . *C*	Übers. in rezipr. Ohm . *C*	Konst.
0	1725	90	
8	1699	64	185
15	1681	46	194
30	1657·5	22·5	201
47	1648	13	179
75	1638	3	197
120	1638		
∞	1635		

Anmerkung. Bei diesem ersten Versuche hatten sich feine Kristalle längs der Gefässwände angesetzt, die Oberfläche ist daher grösser als in den nachfolgenden.

Versuch 82.
Temperatur 25·3°.

Zeit in Min.	Leitf. in rezipr. Ohm . *C*	Übers. in rezipr. Ohm . *C*	Konst.
0	1756	104	
5	1740·5	88·5	140·2
10	1732	80	114
20	1715	63	109
39	1686	34	124
50	1682	30	108
71	1672	20	102
121	1654	—	
160	1650	—	
∞	1652		

Versuch 83.
Temperatur 25·3°.

Zeit in Min.	Leitf. in rezipr. Ohm . *C*	Übers. in rezipr. Ohm . *C*	Konst. vom 1. Wert ab gerechnet	Konst. vom 3. Wert ab gerechnet
0	1755	135	147	
5	1734	114	153	
10	1715	95	135	117
20	1692·5	72·5	123	111
30	1677	57	119	106
52	1654	34	117	111
71	1640	20		
110	1628			
147	1623			
∞	1620			

Versuch 84.
Temperatur 17·7°.

Zeit in Min.	Leitf. in rezipr. Ohm . *C*	Übers. in rezipr. Ohm . *C*	Konst. vom 1. Wert ab gerechnet	Konst. vom 3. Wert ab gerechnet
0	1364	100	112	
5	1353	89	108	
10	1342	78	100	93
20	1327	63	80	70
40	1312	48	76	69
60	1299	35	75	70
80	1289	35	79	66
110	1281	17		
213	1264			
∞	1264			

[1]) Zu diesen Versuchen wurde ein anderes Gefäss mit neuem Kuchen verwendet, da das alte zerbrach, es dürfen also die Resultate dieser Tabelle nicht mit denen der Tabelle 7 verglichen werden.

Versuch 85.
Temperatur 17·7°.

Zeit in Min.	Leitf. in rezipr. Ohm . C	Übers. in rezipr. Ohm . C	Konst.
0	1363	111	
5	1357	105	48
15	1343	91	64
30	1331	79	49
45	1316	64	53
65	1302	51	52
89	1290	39	51
122	1278	28	49
153	1269	19	50
387	1255		
530	1249		
∞	1252		

Versuch 86.
Temperatur 21·1°.

Zeit in Min.	Leitf. in rezipr. Ohm . C	Übers. in rezipr. Ohm . C	Konst. vom 1. Wert ab gerechnet	Konst. vom 3. Wert ab gerechnet
0	1551	147		
5	1537	131	100	
15	1513	107	92	
25	1498	92	81	66
40	1477·5	71·5	78	70
56	1463	57	74	66
82	1446	40	69	64
128	1430	24		59
268	1409 }	—		
383	1403 }			
∞	1406			

Versuch 87.
Temperatur 21·1°.

Zeit in Min.	Leitf. in rezipr. Ohm . C	Übers. in rezipr. Ohm . C	Konst.
0	1500	94	
10	1487	81	65
20	1477	71	61
35	1462·5	56·5	63
50	1451·5	45·5	63
71	1440	34	62
90	1433	27	60
128	1421	15	62
175	1414	8	61
∞	1406		

Versuch 90.
Temperatur 21·1°.
Besonders sorgfältiger Versuch mit neuem Kuchen.

Zeit in Min.	Leitf. in rezipr. Ohm . C	Übers. in rezipr. Ohm . C	Konst.
0	1458	67	
3	1452	61	136
7	1441	50	181
10	1438	47	154
14	1433	42	145
21	1425·5	34·5	137
34	1417	26	121
50	1406	15	150
70	1397·5	6·5	145
103	1391		
110	1390		
218	1391		
∞	1391		

Die Konzentrationen und Übersättigungen sind in dieser Tabelle der Einfachheit halber in reziproken Ohm ausgedrückt, die, um ganze Zahlen zu erhalten, mit einer Konstanten C multipliziert sind, da sich in allen Fällen für das in Frage stehende Konzentrationsintervall eine strenge Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Konzentration ergeben hat, und die Konstante der ersten Ordnung bekanntlich von dem Masse unabhängig ist.

Vergleicht man die einzelnen Konstanten, so findet man zunächst, dass die Versuche die erste Ordnung befriedigend wiedergeben, dass aber die Konstanten untereinander nicht aufs beste übereinstimmen. Es müssten gleich sein die Konstanten von Versuch 82 und 83, 84 und 85, sowie 86 und 87. Für das erste und letzte Paar ist diese Forderung

einigermassen erfüllt, für das mittlere dagegen recht mangelhaft. Man muss jedoch bedenken, dass selbst sehr kleine Änderungen des Endkonzentrationswertes bereits wesentliche Änderungen der Konstante bedingen. Vor allem aber war es nicht immer zu vermeiden, dass beim Ausspritzen des Gefässes mit warmem Wasser der Kristallkuchen getroffen wurde, so dass infolge von Auflösung die Oberfläche verändert werden konnte. Zu einer Berechnung des Temperaturkoeffizienten erscheinen daher die Messungen nicht recht geeignet. Immerhin soll das der allgemeinen Orientierung halber geschehen, und zwar dürfte der Fehler am geringsten werden, wenn je zwei zeitlich aneinandergrenzende Versuche verglichen werden. Es mögen dazu die Versuche 83 und 84, 85 und 86 dienen. Beim ersten Paar wächst für eine Temperaturdifferenz von 7·6° die Konstante von 69 auf 111, d. i. um 60%, woraus sich der Temperaturkoeffizient für 10° zu 1·86 berechnet. Für das zweite Paar wächst die Konstante von 52 auf 65, für 3·4°, d. i. um 25%, woraus sich der Temperaturkoeffizient zu 1·93 berechnet. Jedenfalls scheint der Temperaturkoeffizient der monomolekularen Reaktion beträchtlich höher zu sein, als der für die bimolekulare Reaktion bei tiefern Temperaturen gefundene.

Versuche mit Farbstoffbremsung.

Ausser durch Temperaturänderung vermögen wir noch durch Katalysatoren die Geschwindigkeit von Reaktionen zu variieren und eventuell sich überlagernde Vorgänge zu trennen. Es bestand daher die Hoffnung, durch genauere Prüfung der Kinetik bei Farbstoffzusatz einen weitern Einblick in den Mechanismus der Kristallisation tun zu können.

Gemeinsam mit Wenk hatte ich dargetan, dass kleine Farbstoffmengen den Vorgang der Kristallisation in einem ziemlich bedeutenden Übersättigungsgebiet praktisch ganz zum Stillstand bringen können, während der Auflösungsvorgang dadurch in keiner Weise beeinflusst wird. Wir hatten daraus geschlossen, dass das Gleichgewicht in gesättigter Lösung nicht kinetischer Natur sein könne.

Gelegentlich eines Kolloquiums machte mich Herr Geheimrat Linck darauf aufmerksam, dass der damals von uns angeführte Versuch nicht vollständig beweisend sei. Da, wie wir gezeigt hätten, die Auflösung mit ausserordentlich grosser Geschwindigkeit sich vollziehe, so sei es möglich, dass im Falle der Auflösung niemals Adsorptionsgleichgewicht sich einstellen könne, da mit grosser Geschwindigkeit stets infolge der Auflösung frische Kristallfläche gebildet wird. Um diesen Einwand auf seine Stichhaltigkeit zu prüfen, war es nötig, die Kristalle zuvor in

gesättigter Lösung anzufärben und dann den Auflösungsversuch in farbstoffhaltiger Lösung mit diesen gefärbten Kristallen auszuführen.

Der Versuch wurde folgendermassen angestellt:

Eine schwach übersättigte Lösung wird mit 0·05 g Farbstoff (Chinolingelb) versetzt, 7 g Keime zugegeben und diese mit der Lösung ca. 3/4 Stunden lang gerührt. Man ist nun sicher, dass sich Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Es werden 50 ccm der Lösung abpipettiert und durch 50 ccm Wasser mit gleicher Farbkonzentration und von gleicher Temperatur ersetzt und der Versuch angestellt. (Versuch 68 der nachstehenden Tabelle 9). Wie man sieht, erfolgt auch hier die Auflösung mit ungeminderter Geschwindigkeit. Die in schwach übersättigter, also bei Gegenwart von Farbstoff nicht mehr kristallisierender Lösung angefärbten Keime sind natürlich nur oberflächlich gefärbt. Um ganz sicher zu gehen, hielt ich es für ratsam, noch einen Versuch mit durch und durch gefärbten Keimen anzustellen. Zu diesem Zweck wurden die zur Auflösung bestimmten Keime aus einer übersättigten Lösung dargestellt, die mit so viel Farbstoff versetzt war, als genügte, die Kristallisation einer um 1·25 g in 200 ccm übersättigten Lösung an der Kristallisation zu verhindern, das ist ca. 0·05 g Chinolingelb in 200 ccm. Mit den so durch und durch gelb gefärbten Keimen wurde ein neuer Auflösungsversuch in einer Lösung vorgenommen, die gleichfalls 0·05 g Chinolingelb in 200 ccm enthielt. Das Resultat ist auch hier das gleiche. (Versuch 67, Tabelle 9.)

Tabelle 9.

Auflösung in gefärbter Lösung mit				In ungefärbter Lösung mit	
durch und durch gefärbten Keimen		oberflächlich gefärbten Keimen		ungefärbten Keimen	
Versuch 67.		Versuch 68.		Versuch 36 (Marc-Wenk)	
Zeit in Minuten	Untersättigung	Zeit in Minuten	Untersättigung	Zeit in Minuten	Untersättigung
0	0·80	0	1·35	0	1·29
1	0·34	1	0·34	0·5	0·75
3	0·13	3	0·11	1·25	0·52
8·5	0·09	6	0·10	2	0·39
29·5	0·03	13	0·04	3	0·23
				5	0·12
				12	0·06

Zum Vergleich ist noch eine Messung in ungefärbter Lösung mit ungefärbten Keimen daneben gestellt, die ich in der Abhandlung 3 bereits publiziert habe. Es ist also definitv erwiesen, dass die Auflösungs-

geschwindigkeit in keiner Weise durch Zusatz von Farbstoff und durch Anwesenheit desselben an der Kristallfläche beeinflusst wird.

Kristallisation bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen.

Tabelle 10.

Versuche bei 25°. Methode: Leitfähigkeitspipette.

Versuch 14. Ohne Farbstoff		Versuch 15 0·00125 g Chinolingelb in 150 ccm		Versuch 16 0·00125 g Chinolingelb in 150 ccm		Versuch 17 0·00625 g Chinolingelb in 150 ccm	
Zeit in Minuten	Übersättigung	Zeit in Minuten	Übersättigung	Zeit in Minuten	Übersättigung	Zeit in Minuten	Übersättigung
0	0·93	0	0·99	0	—	0	1·10
1	0·79	1	0·83	1	0·86	1	0·98
2	0·56	3	0·50	3	0·53	5	0·52
3	0·47	5	0·38	5	0·38	8	0·36
4·5	0·32	8	0·25	8	0·27	13·5	0·20
6·5	0·18	13	0·10	11	0·17	23·5	0·14
9·5	0·07			16	0·10		

Versuch 24 0·075 g Chinolingelb in 150 ccm		Versuch 23 0·0875 g Chinolingelb in 150 ccm		Versuch 22 0·125 g Chinolingelb in 150 ccm		Versuch 21 0·25 g Chinolingelb in 150 ccm	
Zeit in Minuten	Übersättigung	Zeit in Minuten	Übersättigung	Zeit in Minuten	Übersättigung	Zeit in Minuten	Übersättigung
0	0·88	0	0·88	0	0·97	0	0·92
0·5	0·85	0·5	0·84	0·5	0·90	1·5	0·91
2	0·81	2	0·84	2	0·90	4	(1·02)
4	0·72	8	0·72	4·5	0·82	7·5	0·94
7	0·64	15	0·67	8·5	0·81	12·5	0·94
12	0·49	30	0·62	15·5	0·86	20·5	0·96
19	0·38	100	0·53	30	0·87	43·5	0·96
102	0·31	150	0·46	105	0·84	122	0·98
147	0·20			155	0·80	182	0·98

Die Resultate sind in den beiden Kurventafeln 2 und 3 graphisch dargestellt. Man sieht, wie eine Erhöhung des Zusatzes verlangsamend wirkt, bis der Vorgang überhaupt abgebremst wird.

Versucht man aber nun eine Beziehung zwischen der Konzentration des Farbstoffzusatzes und der durch denselben hervorgerufenen Wirkung aufzufinden, so stösst man auf ziemliche Schwierigkeiten. Die erste Annahme war, dass die Wirkung proportional der $1/n$ Potenz (wo $1/n$ ein echter Bruch ca. $^1/_2$ bis $^1/_3$) der Farbstoffkonzentration in der Lösung sein müsse, wenn das Adsorptionsgesetz auch am Kristalle Gültigkeit haben sollte.

Über das ganze Gebiet der Zusätze ist dies nun sicherlich nicht

Tabelle 11.

Versuche bei 0°. Methode: Direkte Leitfähigkeitsmessung.

Versuch 39 Ohne Farbstoff		Versuch 40. 0·015 g Chinolingelb in 200 ccm		Versuch 41 0·06 g Anilingelb in 200 ccm		Versuch 42 0·09 g Chinolingelb in 200 ccm	
Zeit in Minuten	Übersättigung	Zeit in Minuten	Übersättigung	Zeit in Minuten	Übersättigung	Zeit in Minuten	Übersättigung
0	1·16	0	1·255	0	1·46	0	1·555
1	0·98	1	1·18	1	1·45	1	1.535
2	0·85	2	1·105	2	1·42	2	1·48
3·5	0·74	3	1·005	4	1·37	3	1·47
5	0·63	4	0·92	7·25	1·35	5	1·49
7·25	0·49	6	0.825	15·5	1·32	8	1·455
10·25	0·38	10.25	0·72	40	1·29	29	1·415
16	0·28	15·75	0·645			60	1·385
26·5	0·11	27·75	0·53				
		46	0·445				

der Fall, was auch recht einleuchtend ist. Die Farbstoffkonzentration bleibt ja nicht konstant, sondern nimmt, solange die Kristalle wachsen, ständig ab, da ja stets frische Oberfläche gebildet wird. Nun ist aber Seite 19 gezeigt worden, dass aus einer sehr verdünnten Farbstofflösung durch 6 g Keime nahezu die Hälfte des Farbstoffes durch Adsorption

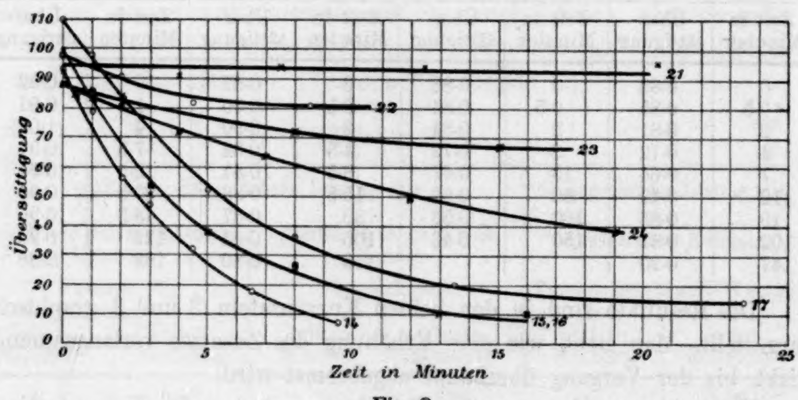


Fig. 2.

entfernt wurde, dass also die adsorbierte Farbstoffmenge keineswegs zu vernachlässigen ist. Haben wir nun einen Versuch mit geringer Farbstoffkonzentration, so wird derselbe mit relativ grosser Geschwindigkeit beginnen, dadurch wird relativ rasch Farbstoff verbraucht und ein solcher daher verhältnismässig viel weniger gebremst werden, als einer, der bereits mit sehr geringer Geschwindigkeit beginnt und daher auch nur äusserst langsam Farbstoff konsumiert.

Wenn man daher Vergleiche anstellen will, so muss man nur die Anfangsgeschwindigkeiten der einzelnen Versuche miteineinander vergleichen. Nun sind aber die Messungen, namentlich bei Gegenwart von viel Farbstoff, nicht genügend genau, um direkt aus den gemessenen Werten die Anfangsgeschwindigkeit berechnen zu können. Ich habe deshalb die aus der interpolierten Kurve abgelesenen Werte zur Berechnung verwendet.

Für die Versuche bei 25° wird die Geschwindigkeit durch die Reaktionskonstante erster Ordnung, für die bei 0° durch die entsprechende Konstante zweiter Ordnung ausgedrückt.

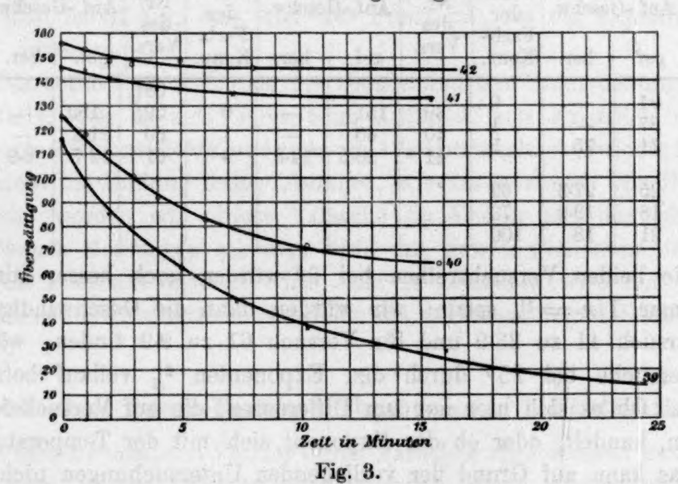


Fig. 3.

Die Berechung erfolgt unter der Annahme, dass die Wirkung des Farbstoffes proportional seiner Konzentration in der adsorbierten Schicht ist, und dass bei den immerhin recht erheblichen Farbstoffkonzentrationen in der Lösung und den geringen Oberflächen die adsorbierte Farbstoffmenge gegenüber der Gesamtmenge desselben zu vernachlässigen ist. Demgemäss ist der Berechnung die Formel:

$$\log v = \log a + K z^{1/n}.$$

zugrunde gelegt worden. In dieser sind v die Geschwindigkeitskonstante bei Zusatz von z Farbstoff, a die betreffende Konstante bei Abwesenheit von Farbstoff. K wird aus den beiden ersten Werten jeder Reihe berechnet. Log v — log a ist der hemmenden Wirkung mithin nach obiger Annahme der Konzentration des Farbstoffes in der adsorbierten Schicht proportional.

Wie man sieht, stimmen die gefundenen und die berechneten Geschwindigkeiten genügend überein. Die grossen Unsicherheiten, mit

denen die einzelnen zur Berechnung herangezogenen Werte behaftet sind, genügen vollständig, um die Abweichungen zwischen Befund und Berechnung zu erklären, sind aber anderseits keineswegs so bedeutend, dass etwa eine wesentlich andere Beziehung, z. B. Proportionalität bestehen könnte.

Tabelle 12.

$1/n = {}^2/_3$.

Versuche bei 25° der Tabelle 9				Versuche bei 0° der Tabelle 10				Versuche bei 0° der nachstehenden Tabelle 13			
Nr. des Vers.	Anf.-Geschw. gef.	Anf.-Geschw. ber.	Verh. der Farb-Konz.	Nr. des Vers.	Anf.-Geschw. gef.	Anf.-Geschw. ber.	Verh. der Farb. Konz.	Nr. des Vers.	Anf.-Geschw. gef.	Anf.-Geschw. ber.	Verh. der Farb-Konz.
14	94	—	0	39	151	—	0	58} 59}	150	—	0
15}	87	—	1	40	60	—	1	60	21·6	—	1
16}	71	75	5	41	20·5	14·8	4	61	12·7	6·9	2
17											
24	25	27·3	62								
23	18	19·2	73								
22	21	18	100								

Die beiden Versuchsreihen bei 0° würden noch besser stimmen, wenn man $1/n = {}^1/_2$ setzte; wir würden dann die Geschwindigkeiten für Versuch 41 zu 23·9 und für Versuch 61 zu 9·9 finden, während die Versuche bei 25° durch den Exponenten ${}^2/_3$ vollauf befriedigt werden. Ob es sich hier nur um Differenzen, die auf Versuchsfehlern beruhen, handelt, oder ob der Exponent sich mit der Temperatur ändert, das kann auf Grund der vorliegenden Untersuchungen nicht entschieden werden. Möglich erscheint dies jedenfalls, denn mit der Temperatur ändert sich ja in unserm Fall die Konzentration, mithin die Eigenschaft des Mediums; auch ist von Travers[1]) bei der Adsorption von Gasen eine Änderung der Werte $1/n$ mit der Temperatur nachgewiesen worden, und zwar in der gleichen Richtung. Genaueres hierüber hoffe ich auf Grund einer eingehenden Untersuchung über die Adsorption an kristallinischen Stoffen berichten zu können, mit der ich zurzeit beschäftigt bin. Diese Untersuchung ist bereits deshalb von Interesse, weil sie es vielleicht ermöglichen wird, näheres über die Eigenschaft der Oberflächenspannung der Kristalle zu erfahren. Denn während die verschiedenen Stoffe an amorphen Adsorbenzien in der gleichen Reihenfolge adsorbiert werden, und zwar nach der Gibbs-Freundlichschen Theorie in der gleichen Reihenfolge, in der sie die Oberfächenspannung an der betreffenden Grenz-

[1]) Vgl. Freundlich, Kapillarchemie S. 101.

fläche erniedrigen, woraus folgt, dass die Grenzkräfte amorph-flüssig für alle Stoffe gleicher Art sind, ist dies bei den Kristallen nicht im geringsten der Fall. So färben z. B. Kaliumsulfat an: Ponceaurot, Chinolingelb, Bismarckbraun, fast gar nicht aber Methylenblau und andere, dagegen wird z. B. Harnsäure von Ponceaurot und Chinolingelb gar nicht, von Methylenblau, Bismarckbraun aber sehr stark angefärbt. Bedenkt man noch, dass nach dem Curieschen Satz jeder Kristall die Form anzunehmen bestrebt ist, bei der seine Oberflächenspannung ein Minimum ist, und berücksichtigt die von uns dargelegte enorme Gestaltsänderung von Kristallen durch färbende Zusätze, so sieht man leicht ein, dass hier der Punkt ist, wo der experimentelle Hebel anzusetzen ist.

Die vorläufigen Resultate der eben genannten Untersuchung zeigen jedenfalls, dass es sich auch beim Anfärben von Kristallen um gut definierte Gleichgewichte, und zwar um Adsorptionsgleichgewichte handelt, und nicht um Bildung fester Lösungen, wie das seinerzeit von Retgers vermutet worden ist. Diese Tatsache im Verein mit den oben beschriebenen Messungen scheinen wohl mit grosser Sicherheit darzutun, dass der Farbstoff dadurch wirkt, dass er adsorbiert wird und die zur Kristallisation erforderliche Substanz aus der adsorbierten Schicht verdrängt.

Der Verlauf durch Farbstoff abgebremster Kristallisationen.

Versucht man, den Verlauf durch Farbstoff abgebremster Reaktionen nach dem gleichen Gesetz wie denjenigen nicht gebremster zu berechnen, so sieht man alsbald, dass man hier zu unrichtigen Werten gelangt. Die Konstanten werden gegen Schluss immer kleiner.

Die beiden folgenden Beispiele mögen dies zeigen:

Versuch 24 (vgl. Tabelle 10). Konstanten der ersten Ordnung berechnet:

302	180	218	193	212	194	45	50

Versuch 64 (vgl. folgende Tabelle 14). Konstanten der zweiten Ordnung berechnet:

216	204	196	120	59	17

Dies ist auch leicht aus den Kurven zu entnehmen; man sieht deutlich, dass dieselben sich keineswegs dem Übersättigungswerte 0 asymptotisch nähern, sondern einem um so höhern, je grösser die Farbstoffkonzentration ist.

Extrapoliert man graphisch für jeden einzelnen Fall die Konzentration, wo die Geschwindigkeit 0 zu werden scheint, und rechnet als Übersättigungen den Überschuss über diese Konzentration, so befriedigen diese Messungen mit ziemlicher Genauigkeit das gleiche Gesetz, wie

diejenigen mit farbstofffreien Lösungen. Ein Gang in den Konstanten ist bei dieser Berechnungsart kaum zu vermeiden, da die graphische Extrapolation des scheinbaren *O*-Wertes sich nur annähernd ausführen lässt. Die Werte, die zur Berechnung der nachfolgenden Tabelle genommen worden sind, sind aus den Kurven entnommene (graphisch ausgeglichene) Werte. Die Konstanten sind unkorrigiert.

Tabelle 13.

Versuch 24 (Tabelle 9, Kurventafel II). Extrapol. Endwert 0·19.			Versuch 26 (wie 24 ausgeführt). Extrapol. Endwert 0·22			Versuch 40 (Tabelle 10, Kurventafel III). Extrapol. Endwert 0·40.		
Zeit in Min.	U	$K_{unkorr.}$ [1] (I. Ordn.)	Zeit in Min.	U	$K_{unkorr.}$ (I. Ordn.)	Zeit in Min.	U	$K_{unkorr.}$ (II. Ordn.)
0	0·69		0	0·71		0	0·87	
2	0·605	28·5	2	0·57	48	2	0·67	172
4	0·53	28·6	4	0·47	45	4	0·53	185
6	0·47	27·7	6	0·39	43	6	0·435	191
8	0·405	28·9	10	0·27	42	10	0·33	188
10	0·35	29·5	15	0·19	38	15	0·24	201
12	0·30	30·1	20	0·14	35	20	0·175	226

Versuch 64 (vgl. nachfolgende Tabelle 14. Kurventafel IV.)
Extrapol. Endwert 0·90.

Zeit in Min.	U	$K_{unkorr.}$ II. Ordnung
0	0·49	
1	0·44	232
3	0·36	246
5	0·30	259
7	0·25	280
10	0·20	296

U ist die Differenz zwischen dem extrapolierten Endwert und der aus der Kurve abgelesenen Übersättigung, also die scheinbare Übersättigung.

Die Kristallisationen bei Gegenwart von Farbstoff verlaufen also so, als ob durch den Farbstoffzusatz das Gleichgewicht nach oben verschoben würde; dass dies aber tatsächlich nicht der Fall ist, habe ich bereits bei der Beschreibung der Auflösungsversuche bei Farbstoffgegenwart hervorgehoben und auch noch weiter durch eine ganze Reihe speziell zu diesem Zweck angestellter Versuche bestätigt. Durch Auflösung gelangt man bei Gegenwart von Farbstoff zu der gleichen Konzentration wie bei Abwesenheit.

Dies eigentümliche Verhalten bei Gegenwart von Farbstoffen liess sich nun möglicherweise erklären durch die Annahme, dass die Farb-

[1] K in Tabelle 13 $= K \cdot 10^3$.

stoffadsorption einige Zeit in Anspruch nimmt, so dass anfänglich an der Oberfläche nicht die definitive Farbstoffkonzentration herrschte, und sich diese erst im Laufe der Zeit einstellt; dann würde natürlich im Anfange die Kristallisation weniger stark abgebremst werden, die Abbremsung im Verlaufe des Versuches zunehmen und so scheinbar sich derselbe einem frühern Ende nähern, als dies tatsächlich der Fall ist.

Diese Annahme liess sich experimentell prüfen.

Wir lassen zunächst eine relativ stark übersättigte Lösung bei Gegenwart einer bestimmten Farbstoffmenge kristallisieren und bestimmen die Konzentration durch möglichst langes Ausdehnen des Versuches und graphische Extrapolation, bei der scheinbar der Vorgang zum Stillstand kommt. Setzen wir nun einen zweiten Versuch an, in dem von vornherein die Übersättigung nur so gross genommen wird wie diese scheinbare Endkonzentration, so muss, wenn die obige Annahme zutrifft, wieder anfänglich Kristallisation stattfinden, und der Vorgang bei einer niedrigern Konzentration scheinbar zur Ruhe kommen.

Tatsächlich ergibt der Versuch, dass die gemachte Annahme nicht zutrifft, und wir müssen zweifellos den Schluss ziehen, dass durch den Farbstoff der Vorgang ausserhalb der Gleichgewichtslage zum Stillstand gebracht wird, was von theoretischem Interesse sein dürfte. Die Resultate finden sich in nachstehender Tabelle 14 und in Kurventafel IV.

Tabelle 14.

Versuch 64. 0·025 g Farbstoff in 200 ccm. Extrapol. Endwert ccm 0·90		Versuch 65. 0·025 g Farbstoff in 200 ccm. Anf.-Übers. 0·85		Versuch 63. 0·05 g Farbstoff in 200 ccm. Extrapol. Endwert ccm 1·20		Versuch 66. 0·05 g Farbstoff in 200 ccm. Anf.-Übers. 1·20	
Zeit in Min.	Übers.	Zeit in Min.	Übers.	Zeit in Min.	Übers.	Zeit in Min.	Übers.
0	1·38	0	0·83	0	1·43	0	1·21
1	1·34	3	0·83	1	1·37	1	1·21
4	1·24	13	0·85	3	1·36	5	1·22
9	1·11	60	0·825	6	1·33	18	1·19
19	1·05	116	0·83	11	1·31	56	1·20
52	0·97	ca. 300	0·81	51	1·27	145?	1·18
181	0·93			146	1·25		

Übersättigung
Zeit in Minuten

Fig. 4.

Schliesslich wurde noch ein Versuch über mehrere Tage ausgedehnt, der zeigte, dass die Konzentration tatsächlich bei diesem scheinbaren Endwert konstant bleibt. (Der Versuch ist bei 25° ausgeführt worden. *A* ist die Lösung von reinem Wasser, *B* und *C* bei Zusatz von Farbstoff.)

Versuch 27.

	Anf.-Übers.	22h	27h	45h
A	0·681	0·11	0·08	0
B	„	0·33	0·33	—
C	„	0·42	0·37	0·37

Beachtet man in Tabelle 13 noch die Grössen der Geschwindigkeitskonstanten, so sieht man, dass dieselben nicht wesentlich anders sind, als diejenigen farbstofffreier Lösungen. Dies zeigt besonders deutlich, dass der Farbstoff nur dadurch wirkt, dass er die wirksame Konzentration herabsetzt.

Für Versuch 24 und 26 ist *K* 30 und 45 gegen ca. 70 der entsprechenden farbstofffreien Lösungen, für Versuch 40 und 64, 190 und 250 gegen ca. 150 bis 190 der farbstofffreien Lösungen.

E. Die Genauigkeit der angestellten Messungen.

Einige der angestellten Versuche erforderten, wenn sie zuverlässige Resultate ergeben sollten, einen ziemlich hohen Grad von Genauigkeit, und es ist daher notwendig darzutun, inwieweit die von mir angewandten Methoden dieser Anforderung Rechnung tragen.

Es seien daher kurz noch einige Einzelheiten hier gegeben, aus denen auch hervorgehen wird, dass die stellenweise zutage tretenden Abweichungen in den Konstanten vollständig innerhalb der Fehlergrenzen selbst bei sorgfältigstem Arbeiten liegen.

Wir müssen hierzu bedenken, dass wir die Gesamtkonzentration der Lösung messen, dass aber nur die Änderung eines Bruchteiles, der Übersättigung, bei der Berechnung der Konstanten in Betracht kommt. Die Abweichungen werden natürlich um so grösser, je geringer dieser Bruchteil im Verhältnis zur Gesamtkonzentration ist, also bei höhern Temperaturen. Bei 0° betrug die in Anwendung kommende Übersättigung rund 10% der Gesamtkonzentration, bei 25° dagegen nur ca. 8%.

Von den zur Anwendung gelangenden Analysenmethoden dürfte die Rückstandsanalyse am wenigsten genaue Resultate ergeben, wenn nicht mindestens 5 ccm Lösung zur Analyse verwendet werden können. Dies würde aber eine zu starke Verminderung der Lösung bedeuten; eine Vergrösserung der Reaktionsgefässe über 200 ccm Inhalt ist aber aus andern Gründen nicht ratsam. Es konnte daher die abpipettierte Menge

2 ccm im allgemeinen nicht übersteigen und nur in der ersten Versuchsreihe, wo die Übersättigungen vor Beginn und eine halbe Minute nach Einsetzen der Messung bestimmt wurden, wurden hierzu je 5 ccm Lösung abpipettiert. Die Genauigkeit dieser Methode ist bei einigermassen raschem Arbeiten auf Wägefehler von 0·2 bis 0·4 mg beschränkt. Da die Menge Kaliumsulfat in 2 ccm Lösung bei 0° ca. 0·15, bei 25° 0·25 g beträgt, so macht ein solcher Fehler 1·0 bis 1·5 °/₀ der Gesamtkonzentration und 10 bis 15 °/₀ der Übersättigung aus. Man ersieht leicht, dass sich durch einen solchen Fehler sämtliche Konstantenabweichungen erklären lassen. Bessere Resultate ergibt das Arbeiten mit der Leitfähigkeitspipette. Hier genügte im allgemeinen 1 ccm der Lösung zur Analyse, die auf der genauen analytischen Wage abgewogen wurde, ebenso wie das zur Verdünnung dienende Wasser. Die Fehlerquellen dieser Methode sind im wesentlichen an die Genauigkeit der Brückeneinstellung und der Flüssigkeitswägung geknüpft. Die Methode hat nur den Nachteil grösserer Umständlichkeit und tritt daher gegenüber der direkten Leitfähigkeitsmessung zurück. Die letztere ist von der Genauigkeit des Minimums abhängig. Sorgt man für ständig gut platinierte Elektroden, so kann man bei einiger Übung, selbst bei den relativ hohen Konzentrationen noch 0·2 mm reproduzierbar einstellen. Es ist durchaus notwendig, hierbei vor jeder Einstellung die Brücke zu verschieben, weil sonst subjektives Empfinden zu Täuschungen Veranlassung geben kann.

Dass aber selbst eine so genaue Einstellung noch starke Schwankungen der Konstanten bedingen kann, geht aus folgendem Beispiel hervor:

Versuch 82.

Die gesamte Brückenverschiebung beträgt 14·6 mm, zwischen dem ersten und zweiten Wert 2·1, zwischen dem ersten und dritten 3·3. Für eine beiderseitig unrichtige Einstellung von 0·2 mm könnte also die erste Konstante um 20, die zweite um ca. 15 °/₀ falsch sein. Nun ist aber gerade bei den ersten Messungen ein Fehler von 0·2 mm sehr niedrig gegriffen, weil hier infolge der raschen Änderung höchstens zwei Einstellungen gemacht werden können, während man später deren 4 bis 5 zu einem Punkte ausführt. Ferner ist im Anfang die Möglichkeit eines nicht vollständigen Temperaturgleichgewichtes, wie bereits erwähnt, grösser, und es ist daher durchaus erklärlich, wenn gerade bei den ersten Messungen starke Schwankungen in den Konstanten auftreten. Bei den letzten Konstanten macht sich ein geringer Fehler in der Bestimmung der Endkonzentration stark bemerkbar, und dieses ist eine besondere

Schwierigkeit bei den langsam verlaufenden Versuchen mit Kristallkuchen. Es ist kaum zu vermeiden, dass durch das stundenlange Rühren sich nicht irgendwo ein Kontakt ein wenig lockert, dass nicht die Temperatur um ein paar Hundertstelgrade schwankt. Dass diese Bedingungen bei mehrern getrennt voneinander angestellten Versuchen merklich schwanken, zeigt die Endleitfähigkeit bei verschiedenen Versuchen gleicher Temperatur. So finden wir für 25·3° die Werte 1635, 1652, 1620, für 17·7° 1264, 1252 und für 21·1° 1406, 1406, 1391. Das fällt besonders bei den Versuchen bei höherer Temperatur auf, wo der Widerstand der Verbindungsdrähte gegenüber dem Elektrolytwiderstand (ca. 25 bis 30 Ohm) bereits recht merklich wird. Welchen Einfluss aber selbst recht geringe Unterschiede in der Endleitfähigkeit auf die Grösse der Konstante überhaupt, besonders aber auf die Grösse der letzten Konstante ausüben, das möge folgendes Beispiel erläutern: In Versuch 87 sei die Endleitfähigkeit um 0·5% zu hoch gefunden (entsprechend einer Differenz in der Brückenstellung von 0·8 mm), so würde sich die erste Konstante zu 60·5 also ca. 9%, die letzte zu 48 also ca. 20% zu tief ergeben. Eine genaue Kontrolle, gerade der letzten Werte durch graphische Aufzeichnung der Kurven einerseits und durch gelegentliche Rückstandsanalyse anderseits ist hier durchaus notwendig.

Wie weitgehend genau nun die von mir angewandten Methoden diesen an sie gestellten Anforderungen genügen, das liess sich am besten aus den Eichkurven entnehmen.

Die Eichung wurde nach dreierlei Methoden vorgenommen. Einmal wurde eine genau gewogene Menge Kaliumsulfat in einer genau abgemessenen Menge Wasser gelöst, die Leitfähigkeit bei der betreffenden Temperatur gemessen, dann mit einer genauen Pipette verdünnt und so fort. Oder aber es wurde eine nur angenähert abgewogene Menge Kaliumsulfat gelöst und die Konzentration jedesmal durch Rückstandsanalyse bestimmt. Bisweilen wurden diese beiden Methoden kombiniert; dann mussten die aus der Verdünnung berechneten mit den gefundenen Konzentrationen übereinstimmen. Schliesslich kam, namentlich bei den Versuchen bei höherer Temperatur, noch folgende Methode in Anwendung: Man liess einen Kristallisationsversuch laufen und führte von Zeit zu Zeit Messungen der Leitfähigkeit und Messungen der Rückstandsanalyse aus. Konstruiert man dann die Kurven Zeit—Leitfähigkeit, so lassen sich aus denselben ohne weiteres die zu jeder bestimmten Konzentration gehörigen Leitfähigkeitswerte finden.

In allen Fällen werden die Werte Leitfähigkeit—Konzentration gut durch eine Gerade dargestellt, und die Abweichungen von derselben

geben einen Anhalt für die Genauigkeit der Messungen. Insbesondere müssen auch die für das gleiche Gefäss und die gleiche Temperatur erhaltenen Geraden einander parallel laufen.

Tabelle 15.

Versuch 31. 0° Methode 1			Versuch 36. 0° Methode 1 u. 2 komb.			Versuch 46. 0° Methode 2			Versuch 53. 0° Methode 3		
Konz. c	Leitf. λ	$\frac{\Delta c}{\Delta \lambda}$	Konz. c	Leitf. λ	$\frac{\Delta c}{\Delta \lambda}$	Konz. c	Leitf. λ	$\frac{\Delta c}{\Delta \lambda}$	Konz. c	Leitf. λ	$\frac{\Delta c}{\Delta \lambda}$
9	1101	91·9	9·29	1172	100	8·96	1128	92·6	8·55	1108	55
6·75	856	92·5	8·13	1057	94·8	7·83	1006	85·9	8·32	1067	85
5·91	766		7·12	943	92·4	6·86	894		7·99	1028	79
			6·24	842					7·89	1012	84
									7·52	972	

Die Werte $\frac{\Delta c}{\Delta \lambda}$ müssen untereinander auch für die einzelnen Versuche gleich sein, was zur Genüge erfüllt ist. Diese Methode lässt selbst sehr kleine Abweichungen noch deutlich erkennen; so liegen auch die scheinbar stark abweichenden Werte des Versuches 53 ziemlich gut parallel mit den übrigen, und eine merkliche Abweichung zeigt nur der erste Wert. Berechnet man die Fehler, die denselben bedingen, so ergibt sich eine Abweichung von 0·16, d. i. 2%, in der Konzentration, oder 14, d. i. 1·4%, in der Leitfähigkeit, oder wenn man die beiden Einflüsse verteilt, 1% und 0·7%, was nach den oben dargelegten Fehlermöglichkeiten durchaus zulässig ist; in allen andern Fällen erweisen sich die Abweichungen als viel geringer.

Für höhere Temperaturen ergeben sich durchaus analoge Verhältnisse.

Tabelle 16.

Versuch 47. 0° Methode 1 u. 2 kombiniert			Versuch 84. 17·7° Methode 3			Versuch 86. 21·1° Methode 3		
Konz. c	Leitf. λ	$\frac{\Delta c}{\Delta \lambda}$	Konz. c	Leitf. λ	$\frac{\Delta c}{\Delta \lambda}$	Konz. c	Leitf. λ	$\frac{\Delta c}{\Delta \lambda}$
13·04	1664	102	11·83	1342	87	12·78	1523	97·4
11·74	1537	96	11·70	1327	93	12·59	1503·5	98
10·57	1407	95	11·58	1315	97	12·29	1473	99·4
9·46	1286		11·44	1302	96	12·005	1445	
			11·33	1294				

Trotzdem also in diese Werte die Fehler zweier Bestimmungen der Rückstandsanalyse und der Leitfähigkeitsmessung eingehen, so lassen sie doch an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Durch diese Betrachtungen ist ein Massstab dafür gegeben, was

durch meine Versuche als sicher bewiesen, was durch Häufung gleichgerichteter Resultate als wahrscheinlich gemacht betrachtet werden darf.

F. Theoretische Erörterungen.

Überblicken wir jetzt den errungenen Standpunkt, so können wir folgende Tatsachen als sicher erwiesen registrieren:

Die Kristallisation ist im Gegensatz zur Auflösung ein relativ langsamer Vorgang und lässt sich verhältnismässig leicht von dem Diffusionsvorgang unabhängig erhalten. Die Geschwindigkeit ist bei niedrigen Temperaturen dem Quadrat der Übersättigung proportional; bei höhern Temperaturen dagegen der Übersättigung einfach proportional; der Übergang von dem Vorgang der zweiten zu dem der ersten Ordnung vollzieht sich in einem relativ kurzen Temperaturintervall und scheinbar ohne dass merkliche Übergangsstufen zu beobachten wären. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion zweiter Ordnung liegt um 1·5, der der Reaktion erster Ordnung etwa um 2·0. In allen Fällen wird die Geschwindigkeit des Kristallisationsvorganges durch Zusatz solcher Stoffe, die vom Kristall adsorbiert werden, verlangsamt, eventuell praktisch gleich Null gemacht.

Dass die anfärbenden Zusätze durch Adsorption anfärben, liess sich durch spezielle Versuche bestätigen, auch konnte gezeigt werden, dass die Abbremsung des Vorganges zu der Farbstoffkonzentration in einem Verhältnis steht, das auf eine Anlagerung desselben schliessen lässt, die nicht dem Henryschen Gesetz, sondern dem Adsorptionsgesetz entspricht.

Es konnte ferner dargetan werden, dass der eigentlichen Kristallisation ein rasch verlaufender Vorgang vorausgeht, der als ein Adsorptionsvorgang angesehen wird. Diese Anschauung wird noch speziell dadurch unterstützt, dass gerade dieser primäre Vorgang von kleinen Verunreinigungen der Oberfläche der Kristalle sehr stark abhängig ist.

Von grosser Bedeutung scheint schliesslich auch die Tatsache zu sein, dass farbstoffhaltige Lösungen sich so verhalten, als ob durch Zusatz des Farbstoffes das Gleichgewicht nach oben verschoben sei, während tatsächlich durch tagelang ausgedehnte Auflösungsversuche bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Farbstoff stets die gleiche Löslichkeit gefunden wurde. Ferner ist nochmals gezeigt worden, dass die Gegenwart von Farbstoff in der Lösung und an der Oberfläche des Kristalles die Auflösungsgeschwindigkeit in keiner Weise beeinflusst.

Fragen wir uns nun, ob diese Befunde ausreichen, um eine umfassende Theorie der Kristallisation auf dieselbe zu gründen und speziell

uns ein Bild über den Mechanismus der Kristallisation in allen seinen Einzelheiten zu machen, so müssen wir diese Frage zweifellos mit nein beantworten.

Die Zahl der Möglichkeiten, die hier eine Rolle spielen können, ist viel zu bedeutend, und so ist es beispielsweise nicht möglich, irgend einen Ansatz zu machen, aus dem die zweite Ordnung bei tiefern Temperaturen sich ableiten liesse.

Überblicken wir einmal die Möglichkeiten, die auf den Vorgang von Einfluss sein können. Hierzu stellen wir uns ein dreiphasiges System vor: Kristall, adsorbierte Schicht, Lösung. Wir nehmen an, dass auf jedes Molekül in der Schicht zwei Kräfte wirken: der Lösungsdruck des Kristalles und der osmotische Druck. Überwiegt der letztere, so wird das Molekül an den Kristall gedrückt. Es ist aber dadurch noch keineswegs gesagt, dass dieses Molekül nun auch angelagert wird. Es wird zweifellos nur dann in den Bestand des Kristalles übergehen können, wenn es nach Form und Grösse den Kristallmolekülen gleich ist. Es ist nun aber eine recht naheliegende Annahme, dass das Kristallmolekül von den meisten Molekülen der Lösung merklich verschieden ist, und dass nur sehr wenige Moleküle in derselben sind, die nach Form und Grösse denen des Kristalles gleich sind; diese können angelagert werden, wenn sie dem Kristall gleichgerichtet sind; sind sie es nicht, so muss der Kristall dieselben erst ausrichten, was um so langsamer erfolgen kann, je weiter dieselben von ihm entfernt sind, und je grösser die Viskosität des Mediums ist. Die verschwundenen Kristallmoleküle müssen aus den vorhandenen Normalmolekülen nachgebildet werden.

Stellen wir also nochmals zusammen, so können die Geschwindigkeit beeinflussen:

a. die wirkende Kraft;

b. die Zahl der Moleküle in der Flächeneinheit, die vom Kristall angelagert werden können;

c. die Geschwindigkeit, mit der diese Moleküle gerichtet, bzw. angelagert werden können, d. i. die Viskosität des Mediums;

d. die Geschwindigkeit, mit der die verschwindenden Kristallmoleküle aus den einfachen Molekülen nachgebildet werden können;

e. die Geschwindigkeit, mit der die aus der adsorbierten Schicht verschwindenden Moleküle aus der Lösung nachgeliefert werden können.

Die wirkende Kraft fassen wir auf als die Differenz zwischen Lösungsdruck und osmotischem Druck. Der erstere ist zweifellos eine Konstante gleich dem Sättigungsdruck, und da zwischen adsorbierter

Schicht und Lösung Druckgleichgewicht anzunehmen ist, so ist die wirkende Kraft sicherlich der Übersättigung in jedem Augenblicke proportional.

Gar nichts Positives dagegen können wir über die nächsten drei Punkte *b*, *c* und *d* aussagen. Es ist möglich, dass die Konzentration der Kristallmoleküle in der adsorbierten Schicht von der Übersättigung ziemlich unabhängig ist, da diese in den betrachteten Intervallen nur einen geringen Bruchteil, ca. 10%, der Gesamtkonzentration ausmacht, und sich die Konzentration in der adsorbierten Schicht nur proportional einer gebrochenen Potenz der Konzentration in der Lösung ändert. Ist dann die Bildungsgeschwindigkeit genügend gross, so können wir ihre Konzentration während des Vorganges als konstant ansehen, und es würde eine Reaktion resultieren, die der Übersättigung einfach proportional ist. Bei tiefern Temperaturen dagegen könnte die Bildungsgeschwindigkeit mit ins Gewicht fallen, und sich aus diesem Umstand die scheinbar zweite Ordnung des Vorganges erklären. Was den Punkt *c* anlangt, so ist wohl die Viskosität von der Konzentration abhängig, immerhin aber so wenig, dass die geringe Änderung der letztern ohne Einfluss bleiben dürfte. Ob aber die Anlagerungsgeschwindigkeit für den Verlauf in Betracht kommt, darüber gibt uns bis zu einem gewissen Grade der Temperaturkoeffizient Aufschluss. Die Diffusionsgeschwindigkeit steigt um ca. 2% pro Grad, das ist ein Temperaturkoeffizient von 1·23, während für tiefere Temperaturen ein solcher von 1·6 bis 1·5, für höhere ca. 2 gefunden wurde.

Was schliesslich die Adsorptionsgeschwindigkeit anlangt, so scheint dieselbe genügend rasch zu verlaufen, so dass man in den untersuchten Intervallen ständig Adsorptionsgleichgewicht annehmen kann.

Wir sehen, dass zwar mancherlei Schlüsse über den Mechanismus bereits auf Grund der von mir gefundenen Tatsachen gezogen werden können, dass aber die letztern zu einer vollständigen Theorie nicht ausreichen. Vor allen Dingen fehlt uns jede Kenntnis über den Molekularzustand der Kristalle und die Hoffnung, umgekehrt aus der Kinetik etwas über denselben zu erfahren, hat sich als trügerisch erwiesen. Vielleicht kann man Aufklärung aus dem Studium der Oberflächenerscheinungen der Kristalle erwarten, zu denen ich durch die Untersuchung der Adsorption an Kristallflächen, wie bereits erwähnt, einen Beitrag zu liefern hoffe.

Wir wollen nun noch versuchen, uns den grossen Unterschied zwischen Auflösungs- und Kristallisationsvorgang zu erklären. Wenn wir den Gleichgewichtszustand als bedingt dadurch ansehen, dass sich

die beiden Kräfte der Lösungs- und der osmotische Druck das Gleichgewicht halten, dann wird zweifellos der Auflösungsvorgang beginnen, sobald der Lösungsdruck überwiegt. Dieser Lösungsdruck wirkt aber längs einer einzelnen Kristallfläche in gleicher Weise auf sämtliche Moleküle, und so werden diese gleichzeitig in die adsorbierte Schicht gedrängt. Der eigentliche Vorgang der Auflösung erfolgt daher praktisch momentan, und der gemessene ist nur von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig, von der Geschwindigkeit, mit der die hinausgedrängten Kristallmoleküle in die gerührte Flüssigkeit hineingelangen.

Das wichtigste Resultat der Arbeit scheint mir aber in den Untersuchungen über die Wirkungsweise der Farbstoffzusätze zu liegen.

Erstlich ist es gelungen nachzuweisen, dass die Farbstoffe tatsächlich in dem Masse abbremsen, als sie adsorbiert werden, vor allem aber konnte gezeigt werden, dass sie dadurch wirken, dass sie die aktive Masse in der wirkenden Schicht verringern; die Lösungen nähern sich bei Gegenwart von Farbstoff mit gleicher Geschwindigkeitskonstante einer scheinbaren Gleichgewichtslage, wie bei Abwesenheit desselben der wirklichen. Dass die Gleichgewichtslage nur scheinbar ist, ist gleichfalls zur Genüge betont und erwiesen worden.

Es entsteht nun die theoretische Frage, wie wir uns diese Erscheinungen erklären können.

Wir machen immer die sehr wahrscheinliche, ja nahezu sichere Annahme, dass zwischen Lösung und adsorbierter Schicht Gleichgewicht besteht; besteht also auch zwischen Schicht und Kristall Gleichgewicht, so muss das ganze System in Ruhe sich befinden. Umgekehrt müssen wir schliessen, dass in dem scheinbaren Gleichgewichtsintervall bei gefärbten Lösungen das Ungleichgewicht an der Grenzfläche adsorbierte Schicht Kristall besteht.

Die plausibelste Erklärung scheint mir nun folgende zu sein: Der Farbstoff hat die Eigenschaft, mit dem Kaliumsulfat in der adsorbierten Schicht eine Art von Verbindung einzugehen, über deren Eigenschaften wir natürlich nichts anderes aussagen können, als dass dieselbe sich mit ihren Dissociationsprodukten in der Lösung mit grosser Geschwindigkeit ins Gleichgewicht zu setzen vermag, ganz analog, wie etwa der undissociierte Teil eines Elektrolyten sich mit seinen elektrolytischen Dissociationsprodukten ins Gleichgewicht setzt. Ist Überschuss an Kaliumsulfat vorhanden, so wird dieses unverbunden bleiben und ungehindert kristallisieren können, genau so, als ob die gleiche Menge aktiven Kaliumsulfates bei Abwesenheit von Farbstoff zugegen wäre. Ist dieses aus der Schicht durch Kristallisation entfernt, so hört schein-

bar der Vorgang auf. Es befinden sich jetzt in Berührung miteinander im Ungleichgewicht Kaliumsulfat fest einerseits und die Adsorptionsverbindung anderseits. Der Dissociationsdruck dieser Verbindung ist also grösser als der Lösungsdruck des Kaliumsulfates. Es müsste daher unter Zerfall von der Verbindung Kaliumsulfat frei werden und sich anlagern. Wir haben also vollständig die gleichen Verhältnisse, wie z. B. bei einem Carbonat in einer Kohlensäureatmosphäre. Über die Geschwindigkeit, mit der sich dieser Dissociationsvorgang abspielen soll, können wir aber nichts aussagen, und es ist keinerlei Grund vorhanden, weshalb nicht die Einstellung des Dissociationsgleichgewichtes, die an der beweglichen Grenzfläche sehr rasch erfolgt, an der starren Grenzfläche unendliche Zeiten in Anspruch nehmen sollte.

Ich möchte noch betonen, dass diese Theorie sich in keiner Weise in Widerspruch mit der modernen Adsorptionstheorie setzt. Diese Theorie betont nur das Bestehen einer Zwischenschicht an der Grenzfläche heterogener Systeme und sagt nichts aus über die chemische Eigentümlichkeit dieser Grenzfläche. So will es mir denn gerade scheinen, dass die an dem speziellen Fall der Kristallisation gemachten Beobachtungen geeignet sind, unsere Ansichten über diesen Punkt bis zu einem gewissen Grade zu ergänzen.

Ganz allgemein aber scheinen diese Beobachtungen zu einer Theorie der Katalysatoren beizutragen.

Es scheint mir, dass in einer sehr grossen Zahl von Fällen, wo Katalyse vorliegt, der Katalysator entweder Adsorbens oder adsorbierter Stoff sein dürfte.

Der erstere Fall ist erwiesen für zahlreiche makroheterogene und mikroheterogene (disperse) Systeme, es liegt keinerlei Grund vor, warum wir ihn nicht auch ohne weiteres auf molekularheterogene, das ist homogene Systeme übertragen sollen. Sehen wir doch zahlreiche Fälle, wo Moleküle, ja selbst Ionen sich im homogenen Medium mit zahlreichen Molekülen eines andern Stoffes beladen, z. B. bei der Hydratbildung in Lösung.

Der andere Fall, wo der Katalysator adsorbierter Stoff ist, liegt hier bei der Kristallisation, also im makroheterogenen System klar zutage, wir kennen ihn aber auch schon in zahlreichen andern Fällen makroheterogener und mikroheterogener Systeme als Katalysatorgifte. Denn, nachdem über die Wirkungsweise der heterogenen Katalysatoren Klarheit herrscht, scheint mir über die Wirkungsweise der Katalysatorgifte keinerlei Zweifel mehr möglich zu sein. Irgend eine Ursache aber, die hier am makro- und mikroheterogenen System gemachten Er-

fahrungen nicht ohne weiteres auf das homogene System zu übertragen, scheint mir nicht ersichtlich zu sein.

Es scheint mir, dass auch die organischen Gifte von einem ähnlichen Gesichtspunkt aus betrachtet werden dürften.

Auf Einzelheiten hier einzugehen, dürfte zu weit führen, ich möchte deshalb darauf hinweisen, dass ich zurzeit damit beschäftigt bin, von dem gewonnenen Standpunkt aus die Literatur über das Gebiet zu übersehen, und dass ich gelegentlich einer spätern Arbeit auf diesen Gegenstand eingehender zurückkommen werde.

Jena, den 28. April 1910.

Studien über Chromichlorid. III.

Hydroxoaquochromichloride[1]).

Von

Niels Bjerrum.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 10.)

Inhalt:

1. Einleitung.

In einer frühern Arbeit[2]) ist von mir nachgewiesen worden, dass Hexaquochromisalze, d. h. die normalen, blauvioletten Chromisalze, in wässeriger Lösung teilweise zu freier Säure und löslichen, basischen Salzen mit einem grünen Kation $Cr(H_2O)_5OH^{\cdot\cdot}$, hydrolysiert sind[3]). Diese Hydrolyse tritt augenblicklich ein, und die gebildeten, basischen Salze bilden mit Überschuss von Säure sogleich normales Hexaquosalz zurück. Dasselbe basische Kation, $Cr(H_2O)_5OH^{\cdot\cdot}$, wurde auch und in grösserer Menge gebildet, wenn Natriumhydroxyd zu Hexaquochromichloridlösung zugesetzt wurde. Wenn mehr als ein Molekül Natriumhydroxyd für jedes Molekül Chromichlorid zugesetzt wurde, fiel ein Chromihydroxyd aus, das mit Säure sogleich Hexaquochromisalz zurückbildete. Solche basischen Verbindungen, die durch ein momentan sich einstellendes chemisches Gleichgewicht gebildet werden, und die sich augenblicklich

---

[1]) Diese Abhandlung ist eine gekürzte Übersetzung der ersten Hälfte einer dänischen Habilitationsschrift: Studier over basiske Kromiforbindelser. København 1908.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 336 (1907).

[3]) Die Anzahl der Wassermoleküle im Ion wurde nicht bestimmt. Wir dürfen aber mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass fünf Wassermoleküle vorhanden sind, indem die Hydroxogruppe ein Wassermolekül aus dem Hexaquoion verdrängt hat.

mit Säure vereinigen können, werden wir offenbar basische Salze nennen. Wir können bei Chrom solche basischen Salze leicht von gewissen andern, basisch zusammengesetzten Verbindungen unterscheiden, die durch eine langsame Hydrolyse gebildet werden, und die sich nur langsam mit Säure vereinigen können. Diese letztern werden wir latent basische Salze nennen. In dieser Abhandlung werden wir uns mit den offenbar basischen Verbindungen beschäftigen, die sich von Hexaquochromichlorid ableiten; und erst in einer folgenden Abhandlung werden wir auf die latent basischen Ableitungsprodukte dieses Stoffs eingehen.

In der frühern Arbeit wurde die Hydrolysenkonstante des Hexaquochromichlorids bestimmt. Diese Konstante gibt uns die Gleichgewichtszustände zwischen dem normalen Hexaquochromiion und dem Monohydroxoion. Es würde von Interesse sein, auch quantitative Angaben zu erhalten über das Gleichgewicht zwischen dem Monohydroxoion und dem frisch gefällten Chromihydroxyd. Weiter würde es interessant sein, zu untersuchen, ob in einer Chromichloridlösung bei Zusatz von Natronlauge doch nicht ein wenig Dihydroxochlorid gebildet wird. Meine frühere Untersuchung hat nur gezeigt, dass diese Verbindung nicht in grösserer Menge gebildet wird. Es scheint bei unmittelbarer Betrachtung sonderbar, dass das Dihydroxochlorid nicht gebildet werden sollte; denn die Hydrolysenkonstanten für die folgenden Reaktionen:

$$CrCl_3 + H_2O = Cr(OH)Cl_2 + HCl,$$
$$Cr(OH)Cl_2 + H_2O = Cr(OH)_2Cl + HCl,$$
$$Cr(OH)_2Cl + H_2O = Cr(OH)_3 + HCl\,^{1)},$$

müssen doch wahrscheinlich eine einigermassen stetige Reihe bilden. Aber als Ursache einer nur kleinen Bildung von Dihydroxochlorid kann die Schwerlöslichkeit des Chromihydroxyds wirken. Sie kann verursachen, dass die Lösung mit Chromihydroxyd gesättigt wird, noch ehe eine grössere Menge Dihydroxochlorid gebildet worden ist. Und wenn die Lösung erst mit Chromihydroxyd gesättigt ist, fällt weiterer Zusatz von Natronlauge nur dieses aus, ohne die Menge des Dihydroxochlorids zu vergrössern.

Um diese verschiedenen Probleme zu lösen, wurde diese Arbeit ausgeführt. Durch Messungen von den Wasserstoffionkonzentrationen in Chromichloridlösungen mit zugesetztem Natriumhydroxyd ist es ge-

[1]) Hier ist von den wahrscheinlichen Wassergehalten der Stoffe abgesehen. Im folgenden werden wir gewöhnlich die Wassergehalte der Ionen und Moleküle von den Formeln weglassen, teils der Einfachheit wegen und teils, weil die Zahlen der Wassermoleküle noch nicht endgültig bestimmt worden sind.

lungen, zu zeigen, dass wirklich Dihydroxochromichlorid in bestimmbarer Menge gebildet wird — bei 17° in 0·01 molarer Lösung, im Maximum ca. 6%. Weiter konnte gezeigt werden, dass das ausgefällte Chromihydroxyd eine gut definierte, wenn auch unbeständige Verbindung mit bestimmtem Löslichkeitsprodukt — $54 \cdot 10^{-32}$ bei 17° — ist. Und endlich wurde gefunden, dass die Gleichgewichtszustände zwischen dem Chromichlorid und seinen offenbar basischen Hydrolysenprodukten sich genau nach dem Massenwirkungsgesetz regelten. Hierdurch wurde es möglich, zu beweisen, dass diese Hydrolysenprodukte nur ein Chromatom im Molekül enthalten, woraus wieder folgt, dass sie wirklich als Hydroxoverbindungen und nicht als mehrkernige Verbindungen, z. B. als anhydrobasische Salze (Oxyverbindungen), oder als Olverbindungen im Wernerschen Sinne aufzufassen sind.

Während der Ausführung dieser Arbeit haben Sand und Grammling[1]) eine Untersuchung über die Verhältnisse in Hexaquochromichloridlösungen nach Zusatz von Natronlauge angestellt; sie sind zu dem ziemlich unwahrscheinlichen Resultate gekommen, dass das Hexaquochromichlorid dimolekular ist, während sein Hydrolysenprodukt die einfache Formel besitzen sollte. Durch meine Untersuchung konnte ich zeigen, dass das Hexaquochromichlorid entgegen der Annahme von Sand und Grammling unzweifelhaft monomolekular ist.

Ehe indessen die Hauptuntersuchungen über die mit Natronlauge zugesetzten Chromichloridlösungen gegeben werden, müssen die Resultate einer erweiterten Untersuchung der Hydrolyse der reinen Hexaquochromichloridlösung genannt werden.

2. Die Hydrolyse des Hexaquochromichlorids.

Während man gewöhnlich die Konzentrationen in Molen pro Liter angibt, werden wir in dieser Abhandlung eine weit kleinere Konzentrationseinheit benutzen, indem wir mit der Formel eines Stoffs in Klammern seine dezimillimolare Konzentration bezeichnen werden, d. h. Mole pro 10000 Liter. Die Hydrolysenkonstante der Hexaquochromisalze in diesen Einheiten:

$$k_h = \frac{[CrOH^{\cdot\cdot}]\cdot[H^{\cdot}]}{[Cr^{\cdot\cdot\cdot}]},$$

ist 10^4-mal grösser, als wenn mit molaren Konzentrationen gerechnet wird. Und folglich sind nach den frühern Bestimmungen[2]):

$$k_h(0^0) = 0{\cdot}22 \quad \text{und} \quad k_h(25^0) = 0{\cdot}98.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 1 (1908).

[2]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie 59, 349 (1907).

Aus diesen Werten ergibt sich folgende allgemeine Formel für k_h, wenn man annimmt, dass die Wärmetönung bei dem Hydrolysenprozess von der Temperatur unabhängig ist:

$$\log k_h = 7{\cdot}09 \div \frac{2115}{t^0 + 273}.$$

Diese Formel gibt für $t = 18^0 : k_h = 0{\cdot}66$. Durch neue elektrometrische Bestimmungen habe ich bei verschiedenen Konzentrationen des Chromichlorids folgende Werte für $k_h(18^0)$ gefunden: (μ ist die dezimillimolare Konzentration des Chromichlorids):

μ	1000	500	100	33·3	6·25
$k_h(18^0)$	0·79	0·63	0·74	0·88	1·05

Diese Zahlen zeigen eine deutliche Steigerung der Hydrolysenkonstante bei stärkern Verdünnungen, wie Denham[1]) auch bei seinen Bestimmungen gefunden hat. Die Werte aber von $\mu = 1000$ bis $\mu = 100$, d. h. in 0·01—0·1 molaren Lösungen werden ganz gut durch den Wert 0·66 wiedergegeben, den die Formel für 18° gibt.

Als ich früher die Hydrolyse des Chromichlorids bestimmte, berechnete ich auch die Hydrolyse des Aluminiumchlorids[2]) mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen von Ley[3]). Bei dieser Gelegenheit ist leider ein Druckfehler eingelaufen, der das Verständnis meiner Angaben etwas erschwert hat[4]), und den ich daher hier zu berichtigen wünsche. In meiner Abhandlung steht: „Ley hat früher aus denselben Zahlen die Hydrolyse des Aluminiumchlorids in $^3/_{1024}$-molarer Lösung zu 4·5% (alle Salzsäure frei = 100%) berechnet. Dieses entspricht 13·5% Hydrolyse nach der Gleichung $AlCl_3 + H_2O = AlCl_2OH + HCl$. Ich finde 16·6%." Hier soll $^1/_{3\cdot1024}$ statt $^3/_{1024}$ stehen, wie aus der Tabelle 6 ersehen werden kann. Denham ist in seiner Abhandlung der Meinung, dass die Lösung, in welcher Ley eine Hydrolyse von 4·5% (alle Salzsäure frei = 100%) fand, $^1/_{1024}$-molar war. Eine genaue Durchsicht der Leyschen Lösung zeigt aber unzweifelhaft, dass die Leysche Lösung $^1/_{3\cdot1024}$-molar gewesen ist.

Nachdem indessen Denham gefunden hat, dass die Hydrolyse des Aluminiumchlorids bei 25° sehr stark im Laufe des ersten Tages anwächst, können wir den Leyschen Leitfähigkeitsmessungen und meinen auf sie gegründeten Hydrolysenbestimmungen kein grosses Gewicht

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 53 (1908). Die Bestimmungen von Denham sind alle etwas grösser als die meinigen. Die Unterschiede betragen doch höchstens einige Millivolt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 349 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 245 (1899).

[4]) Denham, Journ. Chem. Soc. **93**, 57 (1908).

beilegen, denn diese Messungen sind nicht bei einem bestimmten und angegebenen Alter der Lösungen ausgeführt.

Durch zeitliche Änderungen in der Hydrolyse erklären sich wohl auch die grossen Differenzen in den Hydrolysengraden, die zwischen Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid nach den elektrolytischen Bestimmungen von Denham, bzw. von Kablukov und Sacharov[1]) vorhanden sind. Man sollte bei diesen Salzen dieselben Hydrolysenverhältnisse erwarten.

Einige elektrometrischen Bestimmungen der Hydrolyse des Chromichlorids in Kaliumchloridlösungen, deren Ausführung sich im Laufe der Arbeit notwendig zeigte, und deren Resultate in Tabelle 1 angeführt sind, gaben als Resultat, dass die Hydrolysenkonstante hier bedeutend kleiner als in reinem Wasser ist.

Tabelle 1.

Die Hydrolysenkonstante des Hexaquochromichlorids[2]).

μ	t	kein KCl	0·1-n. KCl	0·2-n. KCl
100	18°	0·65	0·48	
33·33	18	0·88	0·51	0·32
6·25	18	1·05	0·44	
33·33	0	0·27	0·156	

Der grosse Einfluss von Kaliumchlorid auf die Hydrolysenkonstante macht es natürlich notwendig, bei Hydrolysenberechnungen mit einem Wert zu rechnen, welcher der eben anwesenden Menge Kaliumchlorid entspricht.

Ohne an dieser Stelle auf die Theorie dieses Einflusses des Kaliumchlorids einzugehen, werde ich doch folgendes bemerken. Es liegt nahe, anzunehmen, dass die Verminderung der Hydrolysenkonstante mit steigender Konzentration des Chromichlorids eine ähnliche Wirkung ist, wie die Verminderung der Hydrolysenkonstante mit steigender Konzentration des Kaliumchlorids, und dass wir es hier mit einer Arrheniusschen Neutralsalzwirkung zu tun haben. In 0·1-norm. Kaliumchlorid ist die Neutralsalzwirkung des Chromichlorids gegenüber der des Kaliumchlorids unwesentlich, und daher ist hier der Wert der Hydrolysenkonstanten von der Konzentration des Chromichlorids ziemlich unabhängig.

Nach der Besprechung dieser einleitenden Untersuchungen gehen wir zur Diskussion der Hauptmessungen über.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 424 (1909).

[2]) Näheres über die Bestimmungen siehe den experimentellen Teil.

3. Die Wasserstoffionkonzentrationen in mit Natronlauge versetzten Hexaquochromichloridlösungen.

Zur Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration in den mit Natronlauge versetzten Chromichloridlösungen benutzte ich die Messung des Potentials einer Wasserstoffelektrode in der betreffenden Lösung. Die Einzelheiten der Messungen sind im experimentellen Teil beschrieben.

Es war natürlich von grosser Wichtigkeit, für die Genauigkeit der Messungen zu wissen, dass die mit der Zeit langsam eintretenden, hydrolytischen Prozesse ohne Bedeutung für die Resultate waren. Dieses habe ich in folgender Weise gezeigt. Die Potentialmessungen wurden nacheinander durch Zusatz von mehr und mehr Natriumhydroxyd zu derselben Portion von Chromichlorid ausgeführt, und sobald im ganzen etwa drei Äquivalente Natriumhydroxyd zugesetzt worden waren, wurde durch portionenweisen Zusatz von bekannten Mengen Salzsäure unter fortgesetzten Potentialmessungen zu Chromichlorid zurückgekehrt. Die auf dem Rückwege gefundenen Potentiale müssen, wenn die Zeit ohne Einfluss gewesen ist, mit den auf dem Auswege unmittelbar nach Natriumhydroxydzusatz gefundenen Potentialwerten übereinstimmen. Die Messungsresultate, die vollständig in dem experimentellen Teil mitgeteilt sind, werden in den Figg. 1—6 graphisch wiedergegeben. Die Abszissen sind die Zahl der Baseäquivalente, die pro Molekül Chromichlorid zugesetzt worden sind, und die Ordinaten sind die Potentiale (π) in Volt. Die Kreuze bezeichnen die Potentiale nach dem Natriumhydroxydzusatz und die Kreise die Potentiale auf dem Rückwege nach Säurezusatz. Die Diskussion der gefundenen Werte zeigt, dass der Einfluss der Zeit auf den nach Natriumhydroxydzusatz gemessenen Potentiale zu höchstens 1—2 Millivolt geschätzt werden kann.

Die Punkte, die die Abhängigkeit des Potentials von den zugesetzten Natriumhydroxydmengen darstellen, liegen augenscheinlich auf zwei Kurven, die einander bei etwa einem Molekül Natriumhydroxyd schneiden. Aus diesem allgemeinen Verlauf der Spannung können wir ähnliche Schlüsse ziehen, wie ich sie früher[1]) aus der Form der Leitfähigkeitskurve gezogen habe, nämlich dass zuerst ein lösliches basisches Chlorid $Cr(OH)Cl_2$ gebildet wird, welches dann mit mehr Base Niederschlag von Chromihydroxyd gibt. Während aber die genaue Form der Leitfähigkeitskurve nur schwierig zu quantitativen Rechnungen benutzt werden konnte, erlauben die Potentialkurven, wichtige Rechnungen über die Verhältnisse in der Lösung auszuführen, wie wir im folgenden sehen werden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 345 (1907).

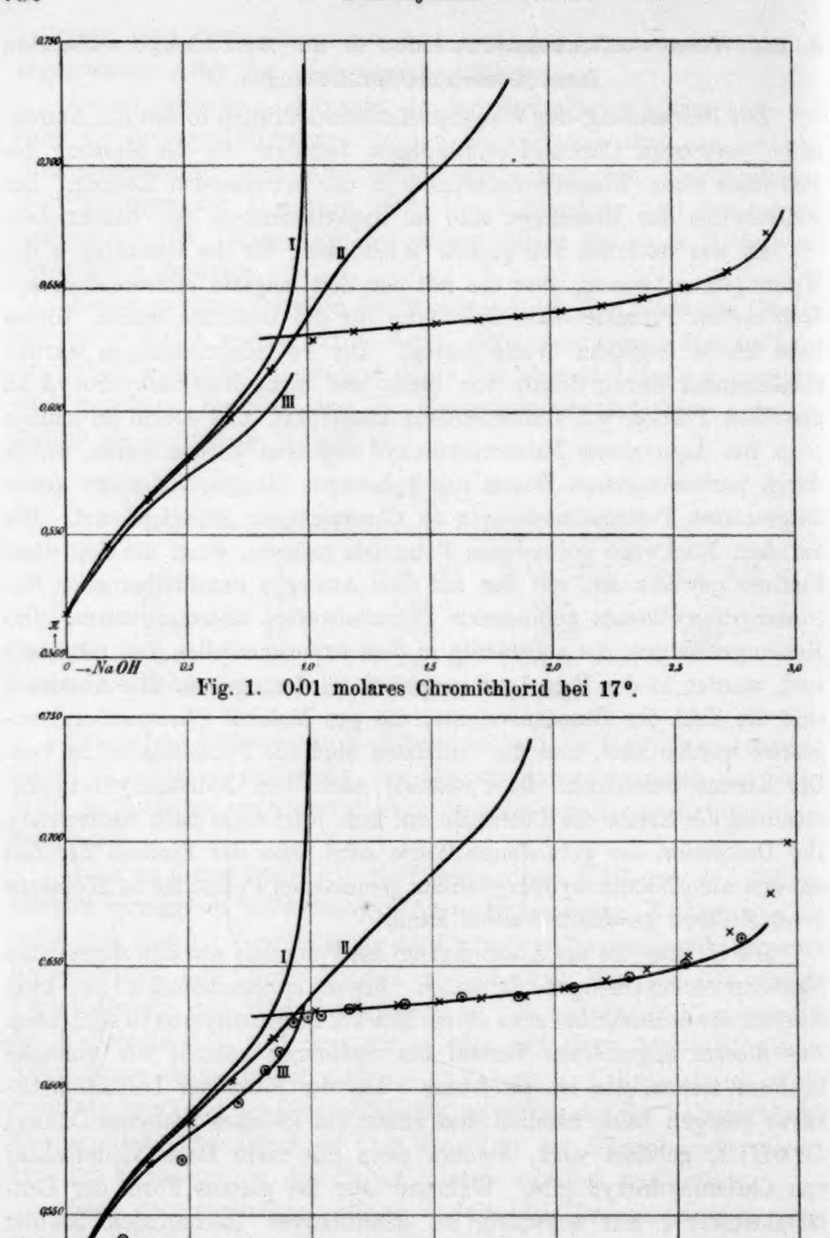


Fig. 1. 0·01 molares Chromichlorid bei 17°.

Fig. 2. 0·01 molares Chromichlorid in 0·1 norm. Kaliumchlorid. 17°.

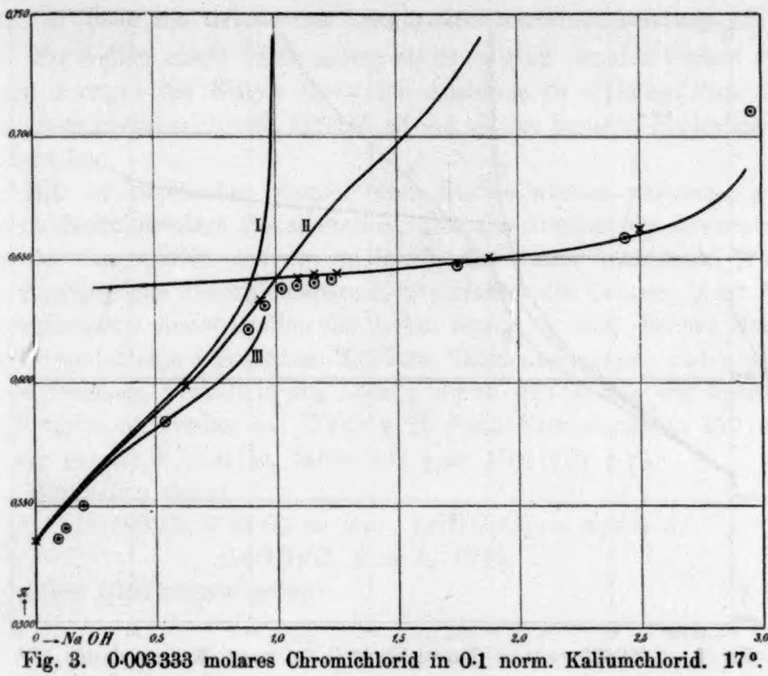


Fig. 3. 0·003333 molares Chromichlorid in 0·1 norm. Kaliumchlorid. 17°.

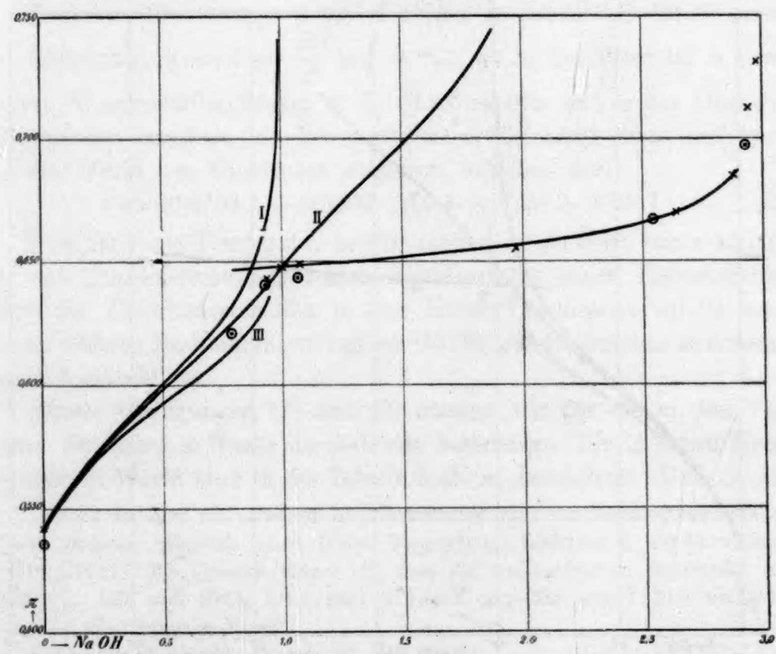


Fig. 4. 0·003333 molares Chromichlorid in 0·2 norm. Kaliumchlorid. 17°.

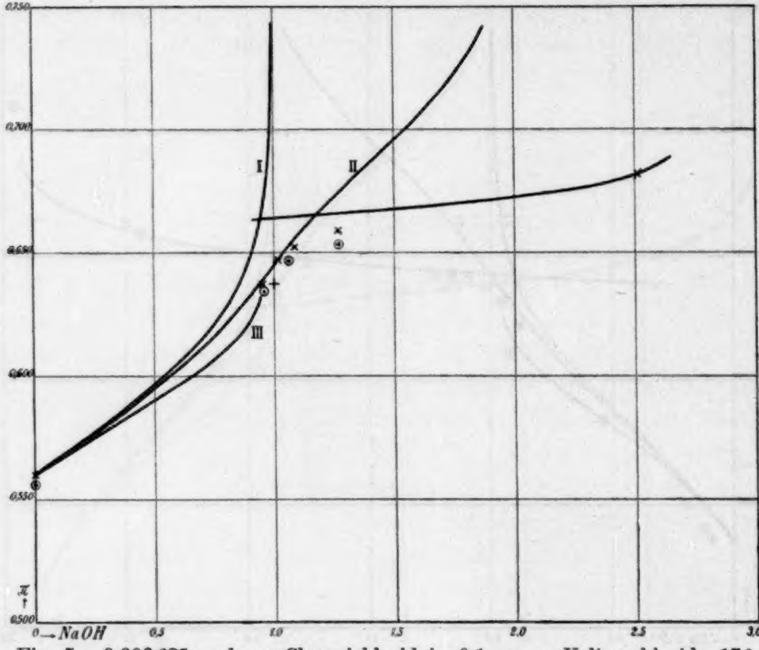


Fig. 5. 0·000625 molares Chromichlorid in 0·1 norm. Kaliumchlorid. 17°.

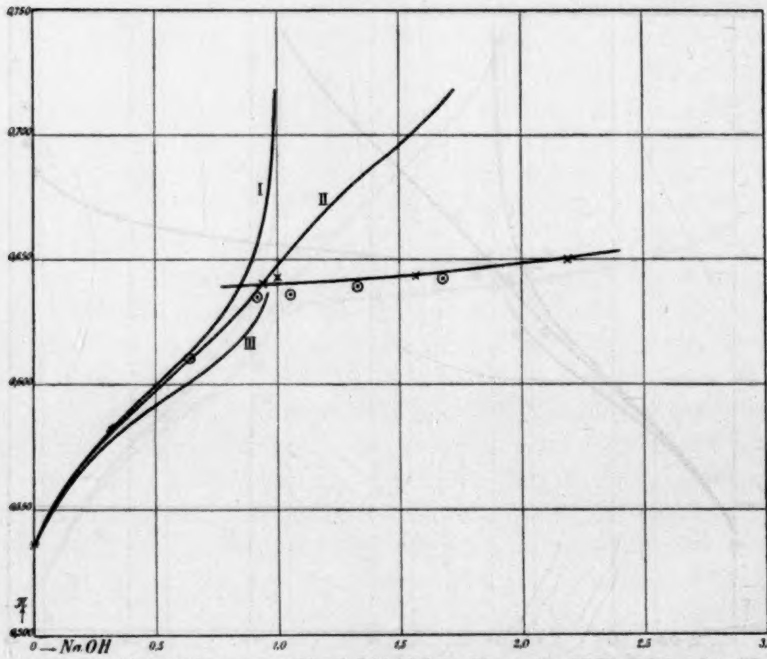


Fig. 6. 0·003333 molares Chromichlorid in 0·1 norm. Kaliumchlorid. 0°.

4. Über die Grösse der Dihydroxochromichloridbildung.

Wir wollen zuerst untersuchen, ob es möglich ist, den Verlauf des ersten Zweiges der Kurve durch die Annahme zu erklären, dass ein Monohydroxochromichlorid, $Cr(OH)_2Cl$, das einzige basische Hydrolysenprodukt ist.

Mit der chemischen Formel eines Stoffes werden wir seine gesamte dezimillimolare Konzentration, also die Summe der Konzentration des dissociierten und des undissociierten Salzes bezeichnen; μ ist die ursprüngliche dezimilliatomare Konzentration des Chroms; ξ ist die dezimillimolare Konzentration der freien Säure; x sind die pro Molekül Chromichlorid zugesetzten Moleküle Natriumhydroxyd, und q gibt an, in welchem Verhältnis die Lösung durch den Zusatz der Natronlauge verdünnt worden ist. Wenn z. B. f ccm Natronlauge zu 150 ccm Lösung gesetzt worden ist, haben wir $q = 150:(150+f)$.

Wir haben dann:

$$Cr(OH)Cl_2 + CrCl_3 = \mu q; \quad Cr(OH)Cl_2 = \mu q x + \xi;$$
$$Cr(OH)Cl_2 \,.\, \xi = k_h \,.\, CrCl_3\text{[1]}.$$

Diese Gleichungen geben:

$$x = \frac{k_h}{k_h + \xi} \div \frac{\xi}{\mu q}. \tag{1}$$

Zwischen Säuremenge ξ und Potential π haben wir die Nernstsche Gleichung: $\pi_0 \div \pi = \frac{RT}{F} \ln \xi \,.\, 0^{-4} . \alpha$, wo π_0 das Potential in einer 1-norm. Wasserstoffionlösung, R die Gaskonstante und α der Dissociationsgrad der Salzsäure ist. Wenn wir diese Gleichung etwas umformen und die Werte der Konstanten einsetzen, erhalten wir:

$$\pi = (0{\cdot}0541\,1 + 0{\cdot}0002 \,.\, t)(4 \div \lg \xi \,.\, \alpha) + 0{\cdot}3367. \tag{2}$$

Hier ist t die Temperatur in Celsiusgraden; als Wert von α können wir den Dissociationsgrad reiner Salzsäure bei einer Konzentration gleich der Chlorkonzentration in der Lösung benutzen. π_0 ist nach meinen frühern Bestimmungen[2]) gleich 0·3367 gesetzt, welches zwischen 0 und 25° erlaubt ist.

Mittels Gleichungen (1) und (2) können wir für die in den Versuchen benutzten x-Werte die π-Werte berechnen. Die in dieser Weise berechneten Werte sind in der Tabelle 2 als π_1 bezeichnet. Und in den

[1]) Dass wir hier mit gesamten Konzentrationen statt mit Ionenkonzentrationen rechnen können, habe ich schon früher besprochen. [Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 344 (1907)]. Die Ursache hierzu ist, dass die undissociierten Bruchteile von $Cr(OH)Cl_2$, HCl und $CrCl_3$ klein sind und sich ungefähr wie 2 : 1 : 3 verhalten (Ostwald-Waldensche Regel).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 342 (1907).

Figg. 1—6 geben die Kurven I den Verlauf des Potentials in ihrer Abhängigkeit von x nach den Gleichungen (1) und (2) wieder.

Tabelle 2.

0·01-mol. $CrCl_3$ 17° $k_h = 0·61$ $k'_h = 0·0059$

x	0·170	0·340	0·510	0·680	0·850
π beob.	0·5453	0·5647	0·5812	0·5970	0·6169
π_1	0·5451	0·5650	0·5822	0·6000	0·6240
π_2	0·5451	0·5649	0·5810	0·5976	0·6169
π_3	0·5423	0·5610	0·5741	0·5861	0·6018

0·01-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl 17° $k_h = 0·45$ $k'_h = 0·0096$

x	0·170	0·340	0·510	0·680	0·850
π beob.	0·5509	0·5700	0·5869	0·6030	0·6209
π_1	0·5521	0·5736	0·5902	0·6072	0·6325
π_2	0·5521	0·5730	0·5892	0·6047	0·6208
π_3	0·5503	0·5691	0·5824	0·5950	0·6100

	0·003333-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl 17° $k_h = 0·48$ $k'_h = 0·0060$		0·003333-mol. $CrCl_3$ in 0·2-norm. KCl 17° $k_h = 0·30$ $k'_h = 0·0065$	
x	0·625	0·938	0·938	0·998
π beob.	0·5985	0·6339	0·6430	0·6474
π_1	0·6013	0·6550	0·6675	—
π_2	0·5985	0·6339	0·6405	0·6474
π_3	0·5901	0·6220	0·6339	—

	0·000625-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl 17° $k_h = 0·41$ $k'_h = 0·0062$			0·003333-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl 0° $k_h = 0·156$ $k'_h = 0·0025$	
x	0·955	1·015	1·08	0·313	0·938
π beob.	0·6374	0·6470	0·6524	0·5828	0·6405
π_1	0·6690	—	—	0·5816	0·6630
π_2	0·6390	0·6470	0·6552	0·5810	0·6405
π_3	0·6375	—	—	0·5780	0·6315

Die berechneten Werte stimmen mit den gefundenen überein, wenn weniger als ein halbes Molekül Natriumhydroxyd zugesetzt worden ist, sind aber zu gross, wenn eine grössere Menge zugesetzt worden ist. Es liegt nahe, die Ursache der Ungenauigkeit der vorangehenden Berechnung darin zu suchen, dass wir in der Lösung ausser Monohydroxochromichlorid auch etwas von einem Dihydroxochromichlorid haben. Die Menge von Dihydroxochlorid und damit auch der Fehler, wenn wir von der Bildung dieses Stoffs absehen, muss nämlich mit der zugesetzten Menge Natriumhydroxyd steigen. Ausserdem muss ja sicher in denjenigen ungetrübten Lösungen, wo x grösser als eins ist — und solche existieren — ein Stoff vorhanden sein mit weniger als zwei Äquivalenten Säure pro Chromatom. Wir wollen daher untersuchen,

ob wir durch die Existenz eines Dihydroxochlorids in der Lösung den Verlauf der Spannungskurve erklären können.

Wenn Mono- und Dihydroxochlorid die einzigen basischen Hydrolysenprodukte sind, hat man:

$$CrCl_3 + Cr(OH)Cl_2 + Cr(OH)_2Cl = \mu q;$$

$$Cr(OH)Cl_2 + 2\,Cr(OH)_2Cl = \mu q x + \xi;$$

$$\frac{Cr(OH)Cl_2 \,.\, \xi}{CrCl_3} = k_h; \quad \frac{Cr(OH)_2Cl \,.\, \xi}{Cr(OH)Cl_2} = k'_h\,^{1)}.$$

Hier ist k'_h eine zweite Hydrolysenkonstante für die Hydrolyse des Monohydroxochlorids zu Säure und Dihydroxochlorid. Diese Gleichungen geben uns:

$$x = \frac{1 + 2k'_h : \xi}{\xi : k_h + 1 + k'_h : \xi} \div \frac{\xi}{\mu q}. \tag{3}$$

Wenn wir aus dieser Gleichung k'_h berechnen, so erhalten wir:

$$k'_h = \xi \cdot \frac{(x + \xi : \mu q)(k_h + \xi) : k_h \div 1}{2 \div x \div \xi : \mu q}. \tag{4}$$

Diese Gleichungen sind in folgender Weise benutzt worden. Mit Hilfe von (4) ist für jede der sechs Versuchsreihen ein Wert von k'_h berechnet. Die Resultate dieser Berechnungen finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3.

Berechnungen von k'_h.

		k_h	x	ξ	k'_h
0·01-mol. $CrCl_3$	17°	0·61	0·850	0·141	0·0059
0·01-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl	17	0·45	0·850	0·125	0·0096
0·003333-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl	17	0·48	0·938	0·0741	0·0060
0·003333-mol. $CrCl_3$ in 0·2-norm. KCl	17	0·30	0·998	0·0444	0·0065
0·000625-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl	17	0·41	1·015	0·0449	0·0062
0·003333-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl	0	0·156	0·938	0·0268	0·0025

Die Werte von ξ, welche bei den Berechnungen von k'_h benutzt wurden, sind vom experimentellen Teil dieser Arbeit genommen. Mit Hilfe von diesen Werten von k'_h sind danach mittels Gleichung (3) und der Nernstschen Gleichung (2) die theoretischen Potentialkurven berechnet, welche der gleichzeitigen Bildung von Mono- und Dihydroxochlorid entsprechen. In Figg. 1—6 sind diese Kurven mit II bezeichnet. Diese Kurven passieren überall sehr nahe die Kreuze, die die Beobachtungen wiedergeben, und unsere Annahme einer Dihydroxobildung

[1]) Wir können hier statt Ionenkonzentration die gesamten Konzentrationen setzen, da die undissociierten Bruchteile von $Cr(OH)_2 - Cl$, $H - Cl$ und $CrOH = Cl_2$ klein sind, und sich wie 1 : 1 : 2 verhalten.

findet damit ihre Bestätigung. In Tabelle 2 sind die mittels (2) und (3) berechneten Potentialwerte unter der Bezeichnung π_2 aufgezeichnet. Die Abweichungen zwischen den beobachteten Werten und den π_2-Werten sind überall kleiner als drei Millivolt.

Dass dieses dadurch verursacht wird, dass die theoretische Grundlage der Berechnung richtig ist, wird noch überzeugender dadurch dargetan, dass die k'_h-Werte übereinstimmen, die bei verschiedenen Konzentrationen gefunden sind. In Tabelle 4 sind diese Werte systematisch geordnet.

Tabelle 4.

Werte von k'_h.

	0·0-n. KCl 17°	0·1-n. KCl 17°	0·2-n. KCl 17°	0·1-n. KCl 0°
0·01-mol $CrCl_3$	0·0059	0·0096	—	—
0·003333-mol. $CrCl_3$	—	0·0060	0·0065	0·0025
0·000625-mol. $CrCl_3$	—	0·0062	—	—

Wir können aus dieser Tabelle sehen, dass weder die Konzentration des Chromichlorids, noch die Menge von Kaliumchlorid in grösserm Grade k'_h beeinflusst. Wahrscheinlicherweise ist 0·006 ein guter Ausdruck des Wertes von k'_h bei allen Konzentrationen bei 17°. Dem Wert 0·0096 kann man kaum dasselbe Gewicht wie den andern beilegen; erstens sind die Potentiale in dem Versuche, in welchem er bestimmt wurde, weniger regelmässig als in den fünf andern Versuchsreihen, und zweitens ist x bei seiner Bestimmung nur 0·85 gewesen; je kleiner aber x ist, um so ungenauer wird der berechnete k'_h. Eine Änderung von zwei Millivolt in x wird k'_h von 0·0095 zu 0·0068 reduzieren.

Dagegen ist der Einfluss der Temperatur auf k'_h bedeutend. Leider ist der Wert, der für 0° berechnet worden ist, nicht ganz sicher. Es ist möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass er zu gross ist, indem der Potentialwert, der bei seiner Berechnung benutzt wurde, vielleicht schon zum andern Zweige der Spannungskurve gehört. In diesem Falle ist 0·0025 nur eine höhere Grenze für k'_h bei 0°. Aus $k'_h = 0·0060$ bei 17° und $k'_h = 0·0025$ bei 0° berechnet sich die Neutralisationswärme beim folgenden Prozess:

$$Cr(OH)_2Cl + HCl = Cr(OH)Cl_2 + H_2O$$

zu 8060 g-Kal.

5. Das Löslichkeitsprodukt des Chromihydroxyds.

Wir wollen nun die Verhältnisse in den Lösungen untersuchen, in welchen das Natriumhydroxyd eine Unklarheit hervorgebracht hat. Diesen Lösungen entspricht der zweite, flachere Teil der Potentialkurve.

Es kann gezeigt werden, dass der Verlauf dieses Teiles ganz mit der Hypothese übereinstimmt, dass ein bestimmtes Chromihydroxyd in fester Form ausgeschieden ist, und wir gewinnen hierdurch eine vollkommene Bestätigung dieser schon früher gehegten Annahme.

In allen Lösungen, die bei derselben Temperatur mit einem bestimmten Chromihydroxyd gesättigt sind, muss $Cr(OH)Cl_2 : \xi^2$ konstant sein. Man hat nämlich für den chemischen Prozess zwischen Chromihydroxyd und Monohydroxochromichlorid die folgende Gleichung:

$$Cr(OH)Cl_2 + 2H_2O = Cr(OH)_3 + 2HCl,$$

welcher die Iongleichung:

$$Cr(OH)^{\cdot\cdot} + 2H_2O = Cr(OH)_3 + 2H^{\cdot}$$

entspricht; daher muss nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[CrOH^{\cdot\cdot}]}{[Cr(OH)_3].[H^{\cdot}]^2}$$

konstant sein. Und da $[Cr(OH)_3]$ in den mit Chromihydroxyd gesättigten Lösungen konstant ist, muss auch:

$$\frac{[CrOH^{\cdot\cdot}]}{[H^{\cdot}]^2}$$

konstant sein. Statt der Ionkonzentrationen ist es hier erlaubt, die gesamten Konzentrationen der entsprechenden Chloride einzuführen. Denn die undissociierten Bruchteile von $Cr(OH)Cl_2$ und HCl sind klein und verhalten sich wie 2 : 1. Wenn wir wie gewöhnlich die gesamte Konzentration eines Stoffes mit seiner chemischen Formel bezeichnen und speziell $HCl = \xi$ setzen, so wird der Ausdruck, der konstant sein soll:

$$\frac{Cr(OH)Cl_2}{\xi^2} = k_s.$$

Diese Konstante wollen wir die Sättigungskonstante nennen und mit k_s bezeichnen. Zur Berechnung der Sättigungkonstante haben wir die folgenden Gleichungen:

$$CrCl_3 + Cr(OH)Cl_2 + Cr(OH)_2Cl + Cr(OH)_3 = \mu q;$$
$$Cr(OH)Cl_2 + 2\,Cr(OH)_2Cl + 3\,Cr(OH)_3 = \mu q + \xi;$$
$$\frac{Cr(OH)Cl_2}{CrCl_3} \cdot \xi = k_h; \qquad \frac{Cr(OH)_2Cl}{Cr(OH)Cl_2} \cdot \xi = k_h'; \qquad \frac{Cr(OH)Cl_2}{\xi^2} = k_s.$$

Mit $Cr(OH)_3$ wird hier die dezimillimolare Konzentration des ausgefällten Chromihydroxyds bezeichnet, d. h. die Menge in Dezimillimol, die pro Liter ausgefällt ist. Diese fünf Gleichungen geben uns:

$$k_s = \frac{(3 \div x)\mu q \div \xi}{3 \, . \, \xi^3 : k_h + 2\,\xi^2 + \xi \, . \, k_h'} \, . \tag{5}$$

Mit Hilfe der Gleichung (5) und der Nernstschen Gleichung zwischen Potential und freier Säuremenge ξ (S. 731) wurden zuerst aus Potentialmessungen die Werte von k_s berechnet. Die Resultate dieser Berechnungen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5.

Berechnung von k_s.

0·01-mol. $CrCl_3$ 17° $k_h = 0{\cdot}61$ $k_h' = 0{\cdot}0059$

x	1·02	1·19	1·36	1·53	1·70	1·87	2·04	2·21	2·38	2·55	2·72	2·89
$\xi \cdot 10^4$	885	752	701	678	632	596	555	500	437	368	277	153
$k_s \cdot 10^{-4}$	(0·92)	1·20	1·25	1·18	1·19	1·04	1·02	1·14	1·16	1·21	1·28	(1·53)

Mittel: $k_s = 1{\cdot}17 \cdot 10^4$.

0·01-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl 17° $k_h = 0{\cdot}45$ $k_h' = 0{\cdot}0096$

x	1·02	1·19	1·36	1·53	1·70	1·87	2·04	2·21	2·38	2·55	2·72	2·89
$\xi \cdot 10^4$	830	778	745	708	668	640	571	498	405	333	230	122
$k_s \cdot 10^{-4}$	1·00	1·03	1·02	1·00	0·99	0·93	1·00	1·08	(1·20)	(1·36)	(1·72)	(2·07)

Mittel: $k_s = 1{\cdot}04 \cdot 10^4$.

0.003333-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl 17° $k_h = 0{\cdot}48$ $k_h' = 0{\cdot}006$

x	1·09	1·16	1·25	1·88	2·50
$\xi \cdot 10^4$	527	495	489	374	237
$k_s \cdot 10^{-4}$	0·93	1·00	0·98	1·07	1·21

Mittel: $k_s = 1{\cdot}04 \cdot 10^4$.

0·003333-mol. KCl in 0·2-norm. KCl 17°
$k_h = 0{\cdot}30$ $k_h' = 0{\cdot}0065$

x	0·998	1·07	1·97	2·64
$\xi \cdot 10^4$	444	412	316	178
$k_s \cdot 10^{-4}$	1·28	1·45	1·33	1·42

Mittel: $k_s = 1{\cdot}37 \cdot 10^4$

0·000625-m. $CrCl_3$ in 0·1-n. KCl 17°
$k_h = 0{\cdot}41$ $k_h' = 0{\cdot}0062$

x	1·26	2·51
$\xi \cdot 10^4$	278	114
$k_s \cdot 10^{-4}$	(0·61)	1·01

Mittel: $k_s = 1{\cdot}01 \cdot 10^4$

0·003333-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl 17° $k_h = 0{\cdot}156$ $k_h' = 0{\cdot}0025$

x	0·938	1·00	1·56	2·19
$\xi \cdot 10^4$	268	244	234	176
$k_s \cdot 10^{-4}$	3·5	4·2	3·3	3·4

Mittel: $k_s = 3{\cdot}6 \cdot 10^4$.

Die Übereinstimmung in der Tabelle 5 zwischen den berechneten Werten der Sättigungskonstante innerhalb jenes Versuches ist zufriedenstellend, wenn wir beachten, dass die Grösse von Fehlern in der Potentialmessung sehr stark beeinträchtigt wird. Ein Fehler von 1 Millivolt ändert ξ ca. $4{\cdot}2\,^0/_0$ und k_s folglich ca. $8{\cdot}4\,^0/_0$. Für x in der Nähe von 3 werden Fehler in der Angabe der zugesetzten Natriumhydroxydmenge auch einen sehr bedeutenden Einfluss auf k_s haben. In den Figuren 1 bis 6 sind die Kurven eingezeichnet, die den berechneten Verlauf des Potentials angeben, wenn die in Tabelle 6 aufgeführten

Mittelwerte von k_s benutzt werden. Wenn man sieht, wie genau die experimentell bestimmten Punkte auf diesen Kurven liegen, erhält man ein schönes Zeugnis für die Richtigkeit der Grundlage der Berechnungen.

Tabelle 6.

Mittelwerte der Sättigungskonstante k_s.

	Kein KCl 17°	0·1-n. KCl 17°	0·2-n. KCl 17°	0·1-n. KCl 0°
0·01-mol. $CrCl_3$	11700	10100	—	—
0·003333-mol. $CrCl_3$	—	10400	13700	36000
0·000625-mol. $CrCl_3$	—	10100	—	—

Wenn man in Tabelle 6 die Werte der Sättigungskonstante in 0·1-norm. Kaliumchlorid betrachtet, sieht man, dass der Wert dieser Konstante von der Konzentration des Chromichlorids unabhängig ist. Dagegen erlauben die Versuche nicht, etwas sicheres über den Einfluss des Kaliumchlorids auszusagen. Er scheint doch nur gering zu sein, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Mittel aller Bestimmungen $k_s = 11200$, die Verhältnisse in allen Lösungen bei 17° ausdrückt.

Aus dem Wert der Sättigungskonstante bei 0° in 0·1-norm. Kaliumchlorid, $k_s = 36000$, und aus ihrem Wert in derselben Lösung bei 17°, $k_s = 10200$, kann die Wärmetönung bei dem folgenden Prozess:

$$Cr(OH)_3,\ \text{fest} + 2HCl,\ \text{aq} = Cr(OH)Cl_2,\ \text{aq} + 2H_2O,\ \text{aq},$$

berechnet werden.

Wir erhalten:

$$Q = 1{\cdot}985 \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 \div T_1} (\ln k_{s,1} \div \ln k_{s,2}) = 11600 \text{ g-Kal.}$$

Dieser Wert kann durch eine kalorimetrische Bestimmung von Recoura kontrolliert werden. Wenn man nämlich an Q die Wärmetönung addiert, die früher[1]) für den Prozess:

$$Cr(OH)Cl_2 + HCl = CrCl_3 + H_2O$$

berechnet worden ist (9600 g-Kal.), erhält man die Wärmetönung des Prozesses:

$$Cr(OH)_3,\ \text{fest} + 3HCl,\ \text{aq} = CrCl_3,\ \text{aq} + 3H_2O,\ \text{aq},$$

d. h. die Lösungswärme des Chromihydroxyds in Salzsäure. In dieser Weise werden 21200 g-Kal. berechnet, während Recoura[2]) 20700 g-Kal. kalorimetrisch beobachtet hat. Die Abweichung zwischen diesen Zahlen ist nur 2·5%.

Um die Löslichkeit eines schwerlöslichen Elektrolyten anzugeben,

[1]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 351 (1907).

[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **10**, 5 (1887).

pflegt man gewöhnlich sein Lösungsprodukt (l) anzugeben. Es ist leicht, auch diese Grösse für das Chromihydroxyd zu berechnen.

Wir haben:

$$l = [Cr^{\cdot\cdot\cdot}].[OH']^3 = \frac{[Cr^{\cdot\cdot\cdot}]}{[H^{\cdot}]^3}.k^3_{H_2O} = \frac{[CrOH^{\cdot\cdot}]}{[H^{\cdot}]^2}.\frac{k^3_{H_2O}}{k_h} = k_s.\frac{k^3_{H_2O}}{k_h},$$

wo k_{H_2O} die Dissociationskonstante des Wassers ist. Wenn wir mit Lorenz und Böhm[1]) die Ionenkonzentration des Wassers bei 18° $= 0{\cdot}85.10^{-7}$ und bei 0° $= 0{\cdot}37.10^{-7}$ setzen, erhalten wir für 17° $0{\cdot}82.10^{-7}$. In dmm Konzentrationseinheiten wird dann:

$$k_{H_2O}(17^{\circ}) = 0{\cdot}67.10^{-6}, \quad k_{H_2O}(0^{\circ}) = 0{\cdot}137.10^{-6}.$$

Da weiter:

$$k_s(17^{\circ}) = 11200 \quad k_s(0^{\circ}) = 36000,$$
$$k_h(17^{\circ}) = 0{\cdot}62 \quad k_h(0^{\circ}) = 0{\cdot}22,$$

wird:

$$l\ (17^{\circ}) = 54.10^{-16} \quad l\ (0^{\circ}) = 4{\cdot}2.10^{-16}.$$

In gewöhnlichen molaren Konzentrationseinheiten wird:

$$L(17^{\circ}) = 54.10^{-32} \quad L(0^{\circ}) = 4{\cdot}2.10^{-32}.$$

Diese Werte gelten natürlich nur für das frisch gefällte und noch vollständig offenbar basische Chromihydroxyd.

6. Die kleinste Menge Natriumhydroxyd, die Unklarheit in Hexaquochromichloridlösungen verursacht.

Wir wollen untersuchen, inwieweit die experimentell bestimmten Mengen Natriumhydroxyd, die eben Unklarheit in Chromichloridlösungen hervorbringen können, mit den berechneten Mengen in Übereinstimmung sind. Die Berechnung dieser Menge kann graphisch ausgeführt werden, indem die x-Werte bestimmt werden, bei welchen die beiden theoretischen Potentialkurven, die, bzw. Abscheidung und Nichtabscheidung von Chromihydroxyd entsprechen, einander schneiden. In den Figuren 1 bis 6 sind diese Kurven eingezeichnet (bzw. die flachen und die mit II bezeichneten Kurven. In Tabelle 7 sind die graphisch berechneten und die beobachteten Werte die dem Anfang der Unklarheit entsprechen, zusammengestellt.

Die Übereinstimmung ist gut, wenn man bedenkt, dass ein kleiner Überschuss von Natriumhydroxyd notwendig sein muss, um die Unklarheit sichtbar zu machen. Ich habe früher angenommen, dass die erste Unklarheit sich nach Zusatz von genau ein Molekül sich zeigte; und Sand und Grammling haben derselben Anschauung gehuldigt. Sie

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 66, 749 (1909).

ist also nicht exakt. Je verdünnter die Lösung ist, um so mehr Natriumhydroxyd, muss zugesetzt werden, um Unklarheit hervorzubringen. In einer 0·003333-molaren Lösung bei 17° ist die Menge doch sehr nahe ein Molekül. Der Kaliumchloridgehalt scheint nur einen geringen Einfluss auf diese Menge auszuüben.

Tabelle 7.

Die berechneten und die beobachteten Natriumhydroxydmengen (x = Mol $NaOH$ pro $CrCl_3$), die die erste Unklarheit in Hexaquochromichloridlösungen hervorbringen.

		x beob. bei Fällung	x beob. bei Lösung	x ber.
0·01-mol. $CrCl_3$	17°	$1·02 < x < 1·19$	—	0·95
0·01-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl	17°	—	$0·93 > x > 0·87$	0·94
0·003333-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl	17°	$1·09 < x < 1·16$	$1·02 > x > 0·95$	1·01
0·003333-mol. $CrCl_3$ in 0·2-norm. KCl	17°	$1·00 < x < 1·07$	$1·07 > x > 0·93$	1·00
0·000625-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl	17°	$1·08 < x < 1·26$	$1·27 > x > 1·06$	1·17
0·003333-mol. $CrCl_3$ in 0·1-norm. KCl	0°	—	—	0·94

Um zu untersuchen, ob die Verhältnisse in konzentriertern Lösungen auch in Übereinstimmung mit der Theorie sind, wurden einige Versuche mit 0·55, 0·1 und 0·05-molaren Chrominitratlösungen angestellt. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass angemessene Mengen von 1-molarer Chrominitratlösung, 1-normalem Natriumhydroxyd und Wasser schnell gemischt wurden, und die Mischung beobachtet. Dadurch wurden folgende Resultate gewonnen:

Tabelle 8.

1-mol. $Cr(NO_3)_3$	1-norm. $NaOH$	H_2O	Aussehen der Mischung:
10 ccm	7 ccm	0 ccm	Klar
10 „	8 „	0 „	Unklar; nach 15 Min. klar.
1 „	0·75 ccm	8 „	Klar.
1 „	0·80 „	8 „	Wird unklar kurz nach der Mischung, aber schnell wieder klar.
1 „	0·85 „	8 „	Sogleich unklar.
1 „	0·85 „	18 „	Klar.
1 „	0·90 „	18 „	Unklar nach kurzer Zeit.
1 „	0·95 „	18 „	Unklar nach kurzer Zeit.

Wenn wir annehmen, dass die Hydrolysenkonstante und die Sättigungskonstante in den Nitratlösungen dieselben Werte haben, wie in den Chloridlösungen, eine Annahme, die nach der elektrolytischen Dissociationstheorie berechtigt ist, weil beide Salze dasselbe Hexaquochromiion enthalten, und Salzsäure und Salpetersäure gleich stark sind, können wir die kleinsten Natriumhydroxydmengen, die eben Unklarheit hervorbringen können, mittels der Gleichungen S. 737 berechnen.

Bei der Berechnung wurde benutzt: $k_h = 0{\cdot}7$, $k_h' = 0{\cdot}006$, $k_s = 11700$. In Tabelle 9 sind diese berechneten Werte mit den Versuchsresultaten verglichen.

Tabelle 9.

Die Natriumhydroxydmengen, welche die erste Unklarheit in Chrominitrat hervorbringen.

		x beob.	x ber.
Ca. 0·55-mol. $Cr(NO_3)_3$,	Zimmertemp.	$0{\cdot}70 < x < 0{\cdot}80$	0·60
Ca. 0·10-mol. $Cr(NO_3)_3$,	„	$0{\cdot}75 < x < 0{\cdot}80$	0·76
Ca. 0·05-mol. $Cr(NO_3)_3$,	„	$0{\cdot}85 < x < 0{\cdot}90$	0·83

Die Übereinstimmung ist für die 0·05 und 0·1-molaren Lösungen zufriedenstellend; und dass die Abweichung in der 0·55-molaren Lösung etwas grösser geworden ist, kann nicht verwundern, denn die benutzten Gesetze gelten in so konzentrierter Lösung nur sehr ungenau.

Spring[1]) hat beobachtet, dass Chromichloridlösungen nach einer gewissen Verdünnung nicht mehr optisch leer sind, und dass Säurezusatz die Lösungen wieder optisch leer machen. Er nimmt an, dass kolloidales Chromihydroxyd beim Verdünnen gebildet wird, welches beim Säurezusatz wieder gelöst wird. Es liegt nahe, anzunehmen, dass der beim Verdünnen ausgeschiedene Stoff normales Chromihydroxyd ist. Es ist leicht, die Gleichungen zur Berechnung der Verdünnung aufzustellen, bei welcher das normale Chromihydroxyd ausgeschieden werden würde. Wir müssen nämlich dann haben:

$$\frac{Cr(OH)Cl_2}{CrCl_3} \cdot \xi = k_h; \quad \frac{Cr(OH)_2Cl}{Cr(OH)Cl_2} \cdot \xi = k_h'; \quad \frac{Cr(OH)Cl_2}{\xi^2} = k_s; \quad (1)(2)(3)$$

$$Cr(OH)Cl_2 + 2\,Cr(OH)_2Cl = \xi; \quad (4)$$

$$CrCl_3 + Cr(OH)Cl_2 + Cr(OH)_2Cl = \mu. \quad (5)$$

Aus (2), (3) und (4) erhalten wir:

$$k_s \cdot \xi^2 + 2k_s \cdot k_h' \cdot \xi = \xi.$$

Diese Gleichung gibt uns:

$$\xi = \frac{1 \div 2k_s \cdot k_h'}{k_s}.$$

Dieser Ausdruck für die freie Säuremenge in einer durch Verdünnung von Chromichlorid mit Wasser dargestellten, gesättigten Lösung von Chromihydroxyd zeigt, dass $2k_s \,.\, k_h'$ kleiner als 1 sein muss, wenn es möglich sein soll, beim Verdünnen von Hexaquochromichlorid das normale, offenbar basische Chromihydroxyd auszufällen. Bei 17° ist $2k_s \,.\, k_h' =$ ca. 100, und da k_s fast ebenso schnell mit der Temperatur

[1]) Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. des sc. p. 306 (1899).

abnimmt wie k_h' anwächst, wird $2k_s.k_h'$ bei zugänglichen Temperaturen kaum kleiner als 1 werden können. Hieraus können wir schliessen, dass die Springsche Beobachtung nicht als Ausscheidung von normalem, offenbar basischem Chromihydroxyd gedeutet werden kann. Tichborne[1]) hat beobachtet, dass Chromichloridlösungen beim Siedepunkt unklar werden, wenn sie bis ca. 0·00014-molar verdünnt werden. Dieses Verhältnis muss auch, wenn es nicht durch Unreinigkeiten verursacht wird (Alkali vom Glase?), auf die Abscheidung eines schwerer löslichen Stoffs als das hier besprochene, normale Chromihydroxyd beruhen.

7. Die Konzentrationen der verschiedenen Chromiverbindungen in einer Lösung von Hexaquochromichlorid mit zugesetztem Natriumhydroxyd.

Um eine Übersicht zu geben, habe ich die Konzentration der vier verschiedenen Chromiverbindungen in einem 0·01-molaren Hexaquochromichlorid, wozu steigende Mengen von 0·1275-norm. Natriumhydroxyd gesetzt worden sind, mittels den Seite 735 und 737 gegebenen Gleichungen berechnet und in Tabelle 10 zusammengestellt. Bei der Berechnung wurde $k_s = 0{\cdot}61$, $k_h' = 0{\cdot}0059$ und $k_s = 11700$ gesetzt.

Tabelle 10.

Die dmm-Konzentration der Chromiverbindungen, die in 0·01-mol. Hexaquochromichlorid vorhanden sind, wenn x Mole 0·1275-norm. Natriumhydroxyd pro $CrCl_3$ bei 17° zugesetzt sind.

x	$CrCl_3$	$Cr(OH)Cl_2$	$Cr(OH)_2Cl$	$Cr(OH)_3$
0	92·5	7·5	0·0	0
0·215	75·2	22·9	0·1	0
0·373	60·2	36·7	0·2	0
0·553	42·9	52·3	0·6	0
0·778	22·9	69·9	2·1	0
0·913	12·5	76·2	4·5	0
1·00	9·8	74·9	5·5	2·4
1·51	6·6	57·3	4·8	20·5
2·19	2·4	29·2	3·5	50·0
2·69	0·5	10·5	2·1	69·1
2·86	0·1	4·7	1·4	75·2
2·96	0·0	1·2	0·7	78·9

$Cr(OH)_3$, die dezimillimolare Konzentration des Chromihydroxyds, ist die Menge dieses Stoffs in Dezimillimolen, die in einem Liter ausgefällt worden ist.

Wir sehen aus der Tabelle, dass Monohydroxochromichlorid und Chromihydroxyd als die wichtigsten Produkte auftreten, und dass

[1]) Proc. Roy. Irish. Acad. [2] 1, 169 (1872).

Dihydroxochlorid höchstens in einer Menge von 6% gebildet wird. Es ist also im wesentlichen richtig, wenn ich früher nach einer Leitfähigkeitsuntersuchung allein geschlossen habe, dass die beim Zusatz von Natriumhydroxyd zu Hexaquochromichlorid verlaufenden Prozesse die folgenden sind:

$$CrCl_3 + NaOH = Cr(OH)Cl_2 + NaCl$$

und: $$Cr(OH)Cl_2 + 2\,NaOH = Cr(OH)_3 + 2\,NaCl.$$

Nur ist die Menge des Dihydroxochlorids nicht verschwindend klein. In 0·01-mol. Lösung steigt sie bis 6%, eine Menge, die bei der Leitfähigkeitsuntersuchung nicht entdeckt werden konnte.

8. Über die Molekülgrösse des Hexaquochromichlorids und seiner offenbar basischen Hydrolysenprodukte.

Wir haben bis jetzt angenommen, dass alle besprochenen Chromiverbindungen nur ein Chromatom im Molekül enthalten. Diese Annahme wird durch die gefundene Übereinstimmung bestätigt. Vor einiger Zeit haben indessen Sand und Grammling[1]) die Anschauung ausgesprochen, dass Hexaquochromichlorid dimolekular ist, und sie haben gefunden, dass seine Hydrolyse nach der Gleichung: $Cr_2Cl_6 + 2\,H_2O = 2\,Cr(OH)Cl_2 + 2\,HCl$ vor sich geht. Wir wollen daher diese Verhältnisse näher diskutieren.

Ich werde zunächst zeigen, dass die Sand- und Grammlingsche Hypothese mit meinen Messungen nicht zu vereinigen ist. Und dann werde ich dartun, warum die Messungen von Sand und Grammling unrichtige Resultate gegeben haben.

Wenn die Anschauungen von Sand und Grammling richtig wären, würde man haben[2]):

$$(Cr(OH)Cl_2)^2 . \xi^2 : Cr_2Cl_6 = k_h'', \tag{1}$$

wo k_h'' eine neue Hydrolysenkonstante sei. Aus dieser Gleichung und und den zwei folgenden:

$$2\,Cr_2Cl_6 + Cr(OH)Cl_2 = \mu q \text{ und } Cr(OH)Cl_2 = \mu q x + \xi, \quad (2), (3)$$

wird durch Elimination erhalten:

$$\xi^2 = \frac{1 \div (x + \xi : \mu q)}{\mu q (x + \xi : \mu q)^2} \cdot \frac{k_h''}{2}. \tag{4}$$

Wenn ein Wert von k_h'' zuerst aus der Messung einer Wasserstoffelektrode in einer reinen Chromichloridlösung mittels Gleichung (1)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 1 (1908).

[2]) Betreffend die Bedeutung der Buchstaben, siehe S. 731.

berechnet wird, erlaubt Gleichung (4) die Berechnung von ξ für verschiedene Werte von x[1]) und gibt uns dadurch die Potentiale der Wasserstoffelektrode in den mit Natriumhydroxyd versetzten Chromichloridlösungen.

In Tabelle 2, S. 732, sind die in dieser Weise berechneten Potentialwerte als π_3 aufgeführt, und in den Fig. 1 bis 6 geben die Kurven III die Potentiale in ihrer Abhängigkeit von der zugesetzten Natriumhydroxydmenge, wenn die Sand- und Grammlingsche Hypothese richtig wäre. Diese π_3-Werte und III-Kurven weichen von den beobachteten Potentialen mehr ab als die Potentiale π_1 und die I-Kurven, die unter Annahme der Monomolekularität des Chromichlorids berechnet worden sind. Und die Abweichungen gehen in einer solchen Richtung, dass sie durch eine Bildung von Dihydroxochlorid nicht erklärt werden können, während diese Annahme die Abweichungen zwischen den beobachteten und den monomolekularen, ohne Dihydroxochloridbildung berechneten Potentiale sehr zufriedenstellend erklären konnte (π_2 und die II-Kurven).

Schon meine früher veröffentlichten[2]) Messungen der Hydrolyse des Hexaquochromichlorids reichen hin, um die Unwahrscheinlichkeit der Sand- und Grammlingschen Hypothese darzutun. Während die monomolekulare Hydrolysenkonstante k_h nach diesen Messungen in 0·008 bis 0·1-mol. Lösungen nur von 0·87 bis 1·18 variiert, steigt die dimolekulare Hydrolysenkonstante k_h'' von 196 bis 1527. Sand und Grammling[3]) schreiben: „Es ist möglich, dass bei hohen Werten von $[H^{\cdot}]$, also z. B. bei Anwendung einer Lösung des reinen Salzes noch eine Störungsreaktion sich über Hydrolyse (1) superponiert, die schon in den ersten Stadien der Neutralisation zurücktritt. Die Messungen von N. Bjerrum, die dem hier vertretenen Standpunkt widersprechen, beziehen sich aber gerade auf die allerersten Stadien der Hydrolyse.“ Da Sand und Grammling indessen weder etwas ausführten, welches für eine Nebenreaktion sprechen konnte, noch andeuten, von welcher Art die Nebenreaktion sein sollte, scheint mir ihre Einwendung keine Entkräftung meiner Resultate zu geben.

Dagegen lassen sich schwerwiegende Einwendungen gegen die Sand- und Grammlingschen Messungen herbeiführen. Die Sache ist, dass bei den Konzentrationen, die Sand und Grammling benutzen, das Potential der Wasserstoffelektrode nach Zusatz von Natronlauge in

[1]) Diese Berechnung wurde graphisch ausgeführt.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 59, 342 (1907).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 41 (1908).

hohem Masse von der Zeit abhängig ist, indem eine schnell fortschreitende Hydrolyse stattfindet. Dieses wird durch die zwei folgenden Versuche gezeigt.

Zu zwei Portionen 0·1-mol. Hexaquochromichlorid wurde bei 18° ein halbes, resp. ein ganzes Äquivalent Baryumhydroxyd gesetzt und die Lösungen auf das doppelte Volumen verdünnt. Danach wurde das Potential der Wasserstoffelektrode in den Lösungen gemessen. Tabelle 11 enthält die gefundenen Resultate. t ist die nach dem Basenzusatz verlaufene Zeit, und π (g. KCl) ist das gefundene Potential, gemessen gegen 0·1-norm. Kalomelelektrode mit gesättigter Kaliumchloridlösung eingeschaltet.

Tabelle 11.

0·05-mol ($CrCl_3 + {}^1/_2 baOH$), 18°		0·05-mol. ($CrCl_3 + baOH$), 18°	
t	π (g. KCl)	t	π (g. KCl)
15 Min.	0·572	21 Min.	0·6092
42 „	0·563	35 „	0·6093
85 „	0·554	60 „	0·6066
131 „	0·548	89 „	0·5936
		130 „	0·5824
		170 „	0·5710

Anmerkung. $ba = {}^1/_2 Ba$.

Tabelle 11 zeigt, dass der Einfluss der Zeit auf das Potential in den untersuchten Lösungen sehr gross ist; und wenn man die Resultate dieser Messungen mit den früher gemachten Beobachtungen über den Einfluss der Zeit in verdünntern Lösungen (S. 729) vergleicht, ergibt es sich, dass der Einfluss der Zeit mit der Konzentration anwächst. Er muss natürlich auch mit der Temperatur steigen. Und folglich muss er bei den Versuchen von Sand und Grammling in 0·05—0·2-mol. Lösungen bei 22° so gross gewesen sein, dass er genaue Messungen der Anfangspotentiale unmöglich gemacht hat.

Es scheint mir auch von Wichtigkeit für die Beurteilung der Sand- und Grammlingschen Resultate, dass ihre Messungen nur schlecht miteinander übereinstimmen. Dieses wird durch Fig. 7 gezeigt. Die gezeichneten Kurven geben den Verlauf des Potentials (in Millivolt) in vier von ihren Versuchen an. In zwei und zwei von diesen Versuchen sind die Konzentrationen fast gleich. Die Molekülvolumina sind nämlich in Litern $v = 9{\cdot}87$ und $11{\cdot}27$, resp. $v = 20{\cdot}55$ und $21{\cdot}58$. Es ist undenkbar, dass die grossen Abweichungen zwischen den Kurven, die naheliegenden Konzentrationen entsprechen, durch die geringe Verschiedenheit in der Konzentration verursacht werden kann. Denn andere Versuche zeigen, dass selbst eine Konzentrationsänderung

von $v = 9$ bis $v = 40$ kaum eine grössere Änderung des Potentials bewirkt. Wenn wir die Figur genauer beobachten, zeigt es sich nun, dass die Kurven, die durch die kleinste Anzahl Punkte bestimmt sind, und die daher ohne Zweifel den am schnellsten ausgeführten Versuchen entsprechen, die höchsten Potentiale geben. Dieses zeigt uns, dass die verschiedene Dauer der Versuche für ihren Unterschied verantwortlich gemacht werden kann.

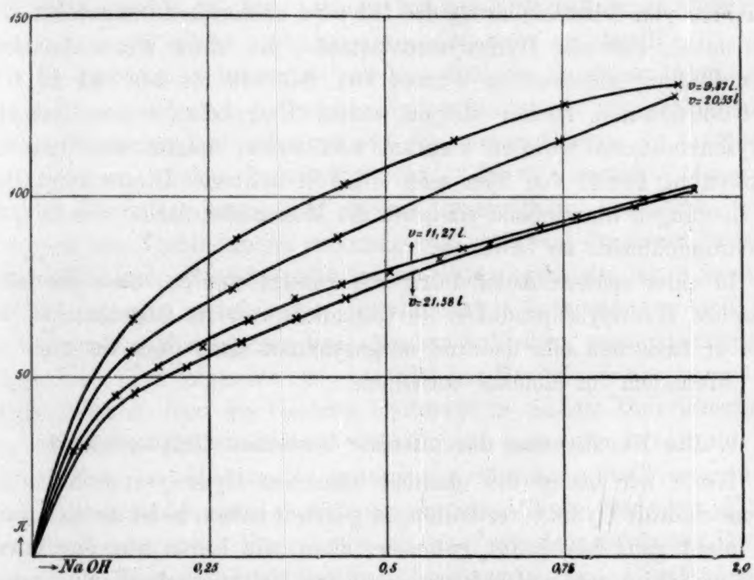


Fig. 7. Graphische Darstellung von 4 der Sand- und Grammlingschen Versuche (1, 3, 6, 7).

Die Umwandlung, die im Laufe der Zeit in basischen Chromichloridlösungen eintritt, wird natürlich auch seine Wirkung auf die Messungen ausüben, die Sand und Grammling über die jodausscheidende Wirkung des Chromichlorids auf einer Mischung von Kaliumjodid und Kaliumjodat ausgeführt haben. Als das Jod nach und nach frei gemacht wird, muss Säure nämlich vom Chromichlorid genommen werden. Und diese Versuche sind daher nicht mehr überzeugend als die elektrometrischen Bestimmungen.

Es scheint mir deshalb erlaubt, von der Möglichkeit einer Dimolekularität des Hexaquochromichlorids abzusehen. Meine Versuche zeigen, dass ohne jeden Zweifel das Hexaquochromichlorid nur ein Chromatom im Molekül enthält, wie es ja auch nach dem ganzen übrigen Verhalten des Salzes erwartet werden musste.

Auch das Monohydroxo- und das Dihydroxochromichlorid sind monomolekular. Sonst könnten die Formeln (3) und (4) S. 735 und die Formel (5) S. 737 nicht richtig sein. Und sie sind in Übereinstimmung mit den Versuchen gefunden. Die Versuche über die Menge des Dihydroxochlorids und über die dieser entsprechenden Hydrolysenkonstante k_h' sind doch recht spärlich und nicht unmittelbar überzeugend. Daher habe ich zur Sicherheit eine Berechnung der Versuche unter Annahme von Dimolekularität des Dihydroxochlorids durchgeführt. Ich fand dabei, dass die Hydrolysenkonstante, die unter dieser Annahme ihrer Bildung entsprechen würde, von 0·00336 bis 0·00744 in 0·01 bis 0·000625-mol. Lösung steigen würde. Umgekehrt, wenn diese Hydrolysenkonstante wirklich konstant sein sollte, müsste die Potentialbestimmung Fehler von über zehn Millivolt besitzen. Dieses zeigt, dass die Messungen hinreichend sind, um die Monomolekularität des Dihydroxochromichlorids zu beweisen.

In einer spätern Abhandlung soll gezeigt werden, dass die latent basischen Hydrolysenprodukte des Chromichlorids im Gegensatz zu den offenbar basischen alle dadurch ausgezeichnet sind, dass sie mehr als ein Chromatom im Molekül enthalten.

9. Die Konstitution der offenbar basischen Chromichloride.

Wenn wir bisher die offenbar basischen Hydrolysenprodukte des Chromichlorids Hydroxoverbindungen genannt haben, so ist dieses eigentlich nicht ganz berechtigt gewesen; denn wir haben nur die Anzahl der Säureäquivalente und Chromatome in den Molekülen der Verbindungen bestimmt.

Um über die Konstitution dieser unbeständigen, basischen Aquochromiverbindungen eine gegründete Meinung zu erhalten, müssen wir einen Umweg einschlagen[1]. Wir suchen zwischen den beständigern basischen Chromiammoniakverbindungen analoge Verbindungen auf, deren Konstitution festgelegt worden ist; und aus der Konstitution dieser Ammoniakverbindungen schliessen wir auf die Konstitution der betreffenden Aquoverbindungen. Die basischen Chromiammoniakverbindungen können in drei Gruppen geteilt werden. Eine erste Gruppe wird von den latent basischen Verbindungen ausgemacht. Zu dieser Gruppe gehören die von Jörgensen gefundenen Rhodo-, Erythro- und Rhodosoverbindungen, und zwei Reihen von basischen äthylendiamin-

---

[1] Vgl. Bjerrum, Det Kgl. Danske Vid. Selskabs Skrifter (7) **4**, 25 (1906). Pfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1870 (1906). Zeitschr. f. anorg. Chemie **58**, 280 (1908). Werner, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 276, 4136, 4441 (1907).

haltigen Verbindungen, die von Pfeiffer dargestellt sind. In einer zweiten Gruppe können wir die vielen offenbar basischen Salze mit schwach basischer ammoniakähnlicher Natur vereinigen. Solche Verbindungen sind von Jörgensen, Pfeiffer und Werner dargestellt worden. Und zu einer letzten Gruppe gehören schliesslich einige stark basische, alkaliähnliche Verbindungen, die nur in Lösungen bekannt sind. Jörgensen hat aus Purpureochlorid und aus Rhodo- und Erythrochlorid und Silberoxyd, und Christensen hat aus Nitropentaminchromichlorid und Silberoxyd solche stark basischen Lösungen dargestellt.

Es kann kaum bezweifelt werden, dass die in dieser Abhandlung besprochenen offenbar basischen Aquoverbindungen mit den ebenfalls offenbar basischen Verbindungen von der zweiten Gruppe der Ammoniakverbindungen analog konstituiert sind. Hierfür spricht, ausser das analoge Verhalten gegenüber Säuren, namentlich, dass diese beiden Gruppen von Verbindungen einkernig sind, während die latent basischen Chromiake und, wie ich später zeigen werde, auch die latent basischen Aquochromisalze mehrkernige, „kondensierte“ Verbindungen sind.

Über die Konstitution der offenbar basischen, ammoniakähnlichen Chromiake liegt folgendes vor: In 1902 hat Pfeiffer[1]) die Anschauung ausgesprochen, dass das basische Hydroxyl in einigen Dipyridinchromiverbindungen direkt an das Chromatom geknüpft sein, und denselben Platz wie die komplex gebundenen Säurereste in Chloro-, Bromo- und Nitroverbindungen einnehmen musste. Diese basischen Verbindungen werden somit Hydroxylosalze oder mit einer gekürzten Bezeichnung, die Werner eingeführt hat, Hydroxosalze. Pfeiffer stützte seine Auffassung auf die Beobachtung, dass die basischen Dipyridinchromiverbindungen ein Molekül Wasser weniger als die entsprechenden normalen Salze enthalten. In 1906 hat Pfeiffer[2]) diese Anschauungen näher präzisiert, und er schreibt danach: „Stellt man sich auf den Standpunkt von Werner, dass in den wässerigen Lösungen der Schwermetallsalze keine Metallionen, sondern Metallhydrationen vorhanden sind, dass also die Salzhydrate konstitutionell $[Me(OH_2)_n]X_m$ geschrieben werden müssen, so erscheint mir der Schluss berechtigt, dass allgemein bei den Schwermetallhydroxyden, insofern sie direkt an das Schwermetallatom gebundene Hydroxylgruppen haben, die Salzbildung primär eine Additionsreaktion ist. Jedoch wird es meist schwer sein, einen direkten experimentellen Beweis für diese Ansicht zu erbringen.“

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 407 (1902).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1864 (1906).

Schon früher, als Pfeiffer dieses geschrieben hatte, war ich[1]) zu dem Resultat gekommen, dass alle bisher dargestellten Basen und basischen Salze von Chrom und von Chrom- und Kobaltammoniakbasen, wenn man von basischen Salzen mit komplex basischem Charakter abzieht, als Hydroxoverbindungen aufzufassen sind. Diese Auffassung stützte ich ausser auf den Wassergehalt dieser Verbindungen auf ihre abweichenden Farben und geringe elektrolytische Dissociation. Ich machte es nämlich wahrscheinlich, dass die unmittelbaren Additionsverbindungen von Ionen — und nur diese — immer die Farbe ihrer Ionen besitzen und einen normalen Dissociationsgrad, wie die gewöhnlichen starken Elektrolyte zeigen. „In Wasser gelöst, gehen sie [die basischen Chromisalze] in geringem Grade in die eigentlichen Basen über, die Hydroxyl und Kation der Salzreihe unverändert in Verbindung miteinander enthalten. Es ist der in dieser Weise umgebildete Bruchteil des basischen Salzes, dessen normale, nach der Ostwald-Waldenschen Regel verlaufende, elektrolytische Dissociation die Hydroxylionenkonzentration der Lösung, d. h. die Stärke der Base bestimmt."

Werner hat sich 1907 dieser Anschauung angeschlossen, dass viele basische Verbindungen als Hydroxoverbindungen aufzufassen sind. Er hat ein sehr umfangreiches Versuchsmaterial zuwegegebracht, um zu zeigen, dass basische Salze, abgesehen von mehrkernigen Verbindungen, immer ein Molekül Wasser weniger als die entsprechenden normalen Salze enthalten. Und er meint, ein neues Zeugnis für diese Anschauung darin gefunden zu haben, dass die basischen Salze, die als Hydroxosalze aufzufassen sind, mit Kohlendioxyd, Carbonatosalze und mit Essigsäureanhydrid Acetatosalze geben[2]).

Dieser neue Beweis scheint mir jedoch nicht sehr überzeugend; denn wir haben keine Ursache, zu glauben, dass Hydroxoverbindungen besonders leicht Acidoverbindungen mit Säureanhydriden geben sollten. —

Es kann im ersten Augenblick merkwürdig erscheinen, dass man eben die offenbar basischen Salze als Hydroxoverbindungen auffasst. Wir wissen ja, dass andere Radikale, die direkt an das Chromatom geknüpft sind, so fest oder eher so träge gebunden sind, dass sie nicht augenblicklich ausgewechselt werden können. Hierbei muss indessen erinnert werden, dass, wenn ein Hydroxoion durch Säure in ein Aquoion umgebildet wird, so braucht dieser Prozess nicht in einem Umtausch von Hydroxyl mit Wasser zu bestehen, sondern wir haben uns vorzustellen, dass ein Wasserstoffion an die Hydroxylgruppe angelagert

[1]) Det Kgl. Danske Vid. Selskabs Skrifter (7) **4**, 28—29 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4098, 4113 (1907).

wird. Wenn wir also nur annehmen, dass Hydroxogruppen, welche Fähigkeit zur Anlagerung von Wasserstoffionen besitzen, diese Fähigkeit fast augenblicklich ausnutzen, erklärt sich hierdurch die offenbar basische Natur der Hydroxoverbindungen. —

Wir kommen durch diese Betrachtungen zu dem Schluss, dass unsere offenbar basischen Aquochromiverbindungen als Hydroxoverbindungen aufzufassen sind. Ihre Ionen sind also vom Hexaquochromiion abgeleitet durch Umtausch von Wasser mit Hydroxyl und müssen in folgender Weise gebaut sein:

$$Cr\mathrm{aq}_6^{\cdots},\quad Cr\mathrm{aq}_5(OH)^{\cdot\cdot},\quad Cr\mathrm{aq}_4(OH)_2^{\cdot},\quad Cr\mathrm{aq}_3(OH)_3.$$

Und die entsprechenden Chloride werden:

$$Cr\mathrm{aq}_6Cl_3,\quad Cr\mathrm{aq}_5(OH)Cl_2,\quad Cr\mathrm{aq}_4(OH)_2Cl,\quad Cr\mathrm{aq}_3(OH)_3.$$

Trotzdem es wahrscheinlich ist, dass die Verbindungen die in diesen Formeln angegebenen Wassermengen enthalten, ziehe ich indessen gewöhnlich vor, das Wasser sowohl in den Formeln als in den Namen wegzulassen. Denn noch ist die direkte experimentelle Nachweisung der Wassermengen nicht geführt[1]. Und dass sie nicht zu entbehren ist, können wir z. B. daraus ersehen, dass Verbindungen (Bisaquoverbindungen[2])) existieren, in welchen ohne nachweisbare Veranlassung zwei Moleküle Wasser an der Stelle vorhanden sind, wo in analogen Verbindungen nur eins auftritt.

10. Experimentelles.

a. Elektrometrische Hydrolysenbestimmungen in Hexaquochromichloridlösungen.

Gemessen wurde das Potential einer Wasserstoffelektrode in der betreffenden Lösung gegen eine 0·1-normale Kaliumchlorid—Kalomelelektrode. Zwischen den Elektrodenlösungen war eine gesättigte Kaliumchloridlösung eingeschaltet. Näheres über die benutzte Anordnung ist in einer frühern Abhandlung zu lesen[3]. Die untersuchten Hexaquochromichloridlösungen wurden aus Dichlorochromichlorid dargestellt. Durch Aufbewahren der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Wochen wurde das Dichlorochromichlorid vollständig in Hexaquochromichlorid umgewandelt[4].

[1]) Im Hydroxyde sind drei Moleküle Wasser gefunden (Fremy und Prudhomme); es ist aber unzweifelhaft, dass das Hydroxyd nach Trocknen nicht unverändert ist.

[2]) P. Pfeiffer, Ber d. d. chem. Ges. **40**, 3828 (1907).

[3]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 341 (1907).

[4]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 368 (1907).

Tabelle 12.

Hydrolysengrade von Hexaquochromichlorid.

μ	t	π (g KCl)	$H^{\cdot}$	ξ	k_h
		1. In reiner wässeriger Lösung:			
1000	19°	0·4858	25·1	28·5	0·84
500	19°	0·4977	16·3	18·0	0·67
100	19°	0·5154	8·20	8·63	0·82
100	17°	0·5176	7·14	7·52	0·61
33·33	17°	0·5281	4·70	4·86	0·83
6·25	17°	0·5494	2·00	2·04	0·99
33·33	0°	0·5293	2·77	2·87	0·27
		2. In 0·1-norm. KCl:			
100	17°	0·5224	5·89	6·47	0·45
33·33	17°	0·5359	3·44	3·76	0·48
6·25	17°	0·5603	1·29	1·41	0·11
33·33	0°	0·5368	2·01	2·20	0·156
		3. In 0·2-norm. KCl:			
33·33	17°	0·5420	2·69	3·02	0·30

Tabelle 12 enthält die Resultate der Messungen. μ ist die dezimillimolare Konzentration des Chromichlorids, t die Temperatur, π (g KCl) die mit gesättigter Kaliumchloridlösung gemessenen Potentiale in Volt, $H^{\cdot}$ die dezimillimolare Konzentration der Wasserstoffionen, ξ die dezimillimolare Konzentration von freier Säure und k_h die Hydrolysenkonstante: $k_h = \xi^2 : (\mu \div \xi)$. Bei der Berechnung von $H^{\cdot}$ ist das Diffusionspotential gewöhnlich gleich Null gesetzt. Nur für $\mu = 1000$ und 500 ist das Diffusionspotential nach Messungen mit halbgesättigter Kaliumchloridlösung gleich $-0{\cdot}0015$, bzw. $\div 0{\cdot}0005$ gesetzt. $H^{\cdot}$ ist nach der Nernstschen Formel:

$$\pi \div 0{\cdot}3367 = \div \frac{541 + 2t}{10000} \cdot \lg (H^{\cdot} . 10^{-4})$$

berechnet. Bei der Berechnung von ξ aus $H^{\cdot}$ ist angenommen, dass der Dissociationsgrad der Salzsäure in der Lösung derselbe ist wie in einer Salzsäurelösung mit derselben Chlorkonzentration, und Kohlrauschs Bestimmungen der Leitfähigkeit von Salzsäure sind benutzt.

b. Elektrometrische Säurebestimmungen in Hexaquochromichloridlösungen mit zugesetztem Natriumhydroxyd.

Die Messungen in Chromichlorid + Natriumhydroxyd wurden in ähnlicher Weise vorgenommen wie die in Chromichlorid allein. Sie

wurden jedoch in einem speziellen Apparate ausgeführt. Ein kurzes, weites Zylinderglas, 300 ccm (bzw. für die verdünntesten Lösungen ein Emballageglas, 1 Liter), war mit einem Korke verschlossen, und durch diesen führten Zu- und Ableitungsröhren für Wasserstoff, Zuleitung für die Platinelektrode, Thermometer samt einem heberförmigen Glasrohr, gefüllt mit gesättigter Kaliumchloridlösung. Der Heber setzte das Elektrodengefäss mit einem kleinen Becherglas in leitende Verbindung, welches mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllt war, und wozu das Heberrohr der Kalomelelektrode auch geführt wurde. Der Heber der Wasserstoffelektrode war mit einem nicht gefetteten Hahn versehen, der auch während der Messung geschlossen war; das Ende des Hebers, das in die Chromlösung tauchte, war aufwärts gebogen, und die letzten 10 cm des Hebers waren kapillar, alles um zu verhindern, dass eine grössere Menge des Kaliumchlorids in die Chromlösung eindrang. Endlich war das Ausflussrohr einer Bürette mit kohlensäurefreier Natronlauge durch den Kork geführt. Es konnte mit dem Ausflussrohr einer Salzsäurebürette leicht umgetauscht werden.

Wenn eine Messung vorgenommen werden sollte, wurde eine gemessene Menge der Chromichloridlösung in das Gefäss gebracht, und etwa 15 bis 20 Minuten wurde Wasserstoff durchgeleitet. Wenn die E. K. sich konstant zeigte, wurde mit Zusatz der Natronlauge in kleinen Portionen angefangen, und durch einen kräftigen Wasserstoffstrom wurde für schnelle und vollständige Mischung gesorgt, ehe die Spannungsmessung vorgenommen wurde. Wenn die gewünschte Menge Natronlauge zugesetzt worden war, wurde die Natronbürette mit der Salzsäurebürette umgetauscht und mit portionenweisem Zusatz von Salzsäure bis Chromichlorid zurückgemessen.

Die Tabellen 13 bis 23 enthalten die gefundenen Resultate. In der ersten Kolonne sind die zugesetzten Mengen Natronlauge, bzw. Salzsäure angegeben, in der zweiten (t) die Minuten, die nach dem Zusatz von Natronlauge, bzw. Salzsäure verlie[illegible], ehe das Potential notiert wurde, und der damit gleichzeitige nächste Zusatz von der Bürette stattfand. In der dritten Kolonne (x) sind die pro Molekül $CrCl_3$ zugesetzten Moleküle $NaOH$ angeführt. Wenn sowohl Salzsäure als auch Natronlauge zugesetzt worden sind, wurde x aus der Differenz der zugesetzten Natronlauge und Salzsäure berechnet. In der vierten Kolonne steht das gemessene Potential und in der fünften Kolonne die daraus berechnete dezimillimolare Konzentration der freien Säure ξ. Endlich wird in der letzten Kolonne angegeben, wann die Lösung unklar wurde.

Tabelle 13.

0·01-molares Hexaquochromichlorid. $t = 17°$.

Zusatz von 0·1275-norm. $NaOH$ zu 150 ccm 0·01-mol. $CrCl_3$

ccm $NaOH$	t Min.	Mol. $NaOH = x$	π	ξ	Anmerkung
0	—	0	0·5204	7·52	Lösung klar
2	2	0·170	0·5453	2·48	—
4	2	0·340	0·5647	1·14	—
6	2	0·510	0·5812	0·589	—
8	2	0·680	0·5970	0·313	—
10	2	0·850	0·6169	0·141	—
12	2	1·02	0·6285	0·0885	—
14	2	1·19	0·6326	0·0752	Lösg. opaleszierend
16	2	1·36	0·6343	0·0701	Lösung unklar
18	4	1·53	0·6352	0·0678	—
20	2	1·70	0·6369	0·0632	—
22	2	1·87	0·6384	0·0596	—
24	2	2·04	0·6402	0·0555	—
26	2	2·21	0·6428	0·0500	—
28	2	2·38	0·6461	0·0437	—
30	3	2·55	0·6504	0·0368	—
32	2	2·72	0·6575	0·0277	—
34	2	2·89	0·6724	0·0153	—
36	3	3·06	0·9612	—	—

Dissociationsgrad der Salzsäure = 0·950.

Tabelle 14.

0·01-mol. Hexaquochromichlorid in 0·1-norm. Kaliumchlorid. $t = 17°$.

I. Zusatz von 0·1275-norm. $NaOH$ zu 150 ccm 0·01-mol. $CrCl_3$ + 0·1-norm. KCl.

ccm $NaOH$	t Min.	Mol. $NaOH = x$	π	ξ
0	—	0	0·5224	6·47
2	2	0·170	0·5509	2·07
4	3	0·340	0·5700	0·962
6	4	0·510	0·5869	0·490
8	2	0·680	0·6030	0·257
10	4	0·850	0·6209	0·125
12	3	1·02	0·6312	0·0830
14	3	1·19	0·6328	0·0778
16	3	1·36	0·6339	0·0745
18	3	1·53	0·6352	0·0708
20	3	1·70	0·6366	0·0668
22	4	1·87	0·6377	0·0640
24	3	2·04	0·6405	0·0571
26	3	2·21	0·6440	0·0498
28	3	2·38	0·6485	0·0415
30	3	2·55	0·6540	0·0333

ccm *NaOH*	*t* Min.	Mol. *NaOH* = *x*	π	ξ
32	3	2·72	0·6633	0·0230
34	3	2·89	0·6790	0·0122
34·8	3	2·96	0·6995	0·00538
35·3	13	3·00	0·9080	—

Dissociationsgrad der Salzsäure = 0·910.

Tabelle 15.

0·01-mol. Hexaquochromichlorid in 0·1-norm. Kaliumchlorid. $t = 17°$.

II. Zusatz von 0·1725-norm. *HCl* zu 150 ccm 0·01-mol. $CrCl_3$ + 0·1-norm. *KCl*, wozu schon 35·3 ccm 0·1275-norm. *NaOH* gesetzt sind.

ccm *HCl*	*t* Min.	Mol. *NaOH* = *x*	π	Anmerkung
0	13	3·00	0·9080	Lösung unklar
2	10	2·77	0·6610	—
4	3	2·54	0·6507	—
6	3	2·31	0·6454	—
8	3	2·08	0·6409	—
10	3	1·85	0·6377	—
12	4	1·62	0·6371	—
14	3	1·39	0·6345	—
16	3	1·16	0·6323	—
17	2	1·04	0·6297	—
17·5	2	0·989	0·6291	—
18	2	0·931	0·6273	Lös. schwach opaleszierend
18·5	5	0·874	0·6150	Lösung klar
19	2	0·816	0·6073	—
20	2	0·701	0·5947	—
22	2	0·471	0·5717	—
24	2	0·232	0·5401	—
25	2	0·126	0·5208	—
26	2	0·010	0·5058	—

Tabelle 16.

0·003333-mol. Hexaquochromichlorid in 0·1-norm. Kaliumchlorid. $t = 17°$.

I. Zusatz von 0·1564-norm. *NaOH* zu 150 ccm 0·003333-mol. $CrCl_3$ + 0·1-norm. *KCl*.

ccm *NaOH*	*t* Min.	Mol. *NaOH* = *x*	π	ξ	Anmerkung
0	—	0	0·5359	3·76	Lösung klar
2	5	0·625	0·5985	0·306	—
3	3	0·938	0·6339	0·0741	—
3·5	3	1·09	0·6424	0·0527	—
3·7	3	1·16	0·6440	0·0495	Lös. schwach opaleszierend
4	5	1·25	0·6443	0·0489	Lös. deutlich opaleszierend
6	6	1·88	0·6510	0·0374	Lösung unklar
8	3	2·50	0·6624	0·0237	—
10	8	3·13	0·9594	—	—

Dissociationsgrad der Salzsäure = 0·914.

Tabelle 17.

0·003333-mol. Hexaquochromichlorid in 0·1-norm. Kaliumchlorid. $t = 17^{\circ}$.

II. Zusatz von 0·1725-norm. *HCl* zu 150 ccm 0·003333-mol. $CrCl_3$ + 0·1-norm. *KCl*, wozu schon 10·00 ccm 0·1564-norm. *NaOH* zugesetzt sind.

ccm *HCl*	*t* Min.	Mol. *NaOH* = *x*	*π*	Anmerkung
0	8	3·13	0·9594	Lösung unklar.
0.5	15	2·96	0·7106	—
2	4	2·44	0·6590	—
4	3	1·75	0·6477	—
5·5	3	1·23	0·6424	—
5·7	3	1·16	0·6408	—
5·9	2	1·09	0·6397	Lösung opaleszierend
6·1	3	1·02	0·6386	Lösung schwach opaleszierend.
6·3	15	0·955	0·6315	Lösung unklar.
6·5	3	0·886	0·6217	—
7·5	3	0·541	0·5841	—
8·5	4	0·197	0·5498	—
8·7	3	0·128	0·5406	—
8·8		0·093	0·5363	—

Tabelle 18.

0·003333-mol. Hexaquochromichlorid in 0·2-norm. Kaliumchlorid. $t = 17^{\circ}$.

I. Zusatz von 0·1564-norm. *NaOH* zu 150 ccm 0·003333-mol. $CrCl_3$ + 0·2-norm. *KCl*.

ccm *HCl*	*t* Min.	Mol. *NaOH* = *x*	*π*	*ξ*	Anmerkung
0	—	0	0·5420	3·02	Lösung klar.
3·00	5	0·938	0·6430	0·0528	—
3·19	3	0·998	0·6474	0·0444	—
3·43	3	1·07	0·6492	0·0412	Lös. opaleszierend.
6·31	3	1·97	0·6558	0·0316	Lösung unklar.
8·49	6	2·64	0·6702	0·0178	—
9·41	6	2·94	0·7125	0·00327	—
9·51	4	2·98	0·7313	0·00154	—
9·59	5	3·00	0·9020	—	—

Dissociationsgrad der Salzsäure = 0·891.

Tabelle 19.

0·003333-mol. Hexaquochromichlorid in 0·2-norm. Kaliumchlorid. $t = 17^{\circ}$.

II. Zusatz von 0·1725-norm. *HCl* zu 150 ccm 0·003333-mol. $CrCl_3$ + 0·2-norm. *KCl*, wozu schon 9·59 ccm 0·1564-norm. *NaOH* gesetzt sind.

ccm *HCl*	*t* Min.	Mol. *NaOH* = *x*	*π*	Anmerkung
0	5	3·00	0·9020	Lösung unklar.
0·21	9	2·93	0·6971	—
1·11	3	2·54	0·6670	—
5·61	4	1·07	0·6436	—
6·01	4	0·930	0·6406	Lösung klar.
6·41	5	0·790	0·6209	—
8·71	—	— 0·003	0·5358	—

Tabelle 20.

0·000625-mol. Hexaquochromichlorid in 0·1-norm. Kaliumchlorid. $t = 17^{\circ}$.

I. Zusatz von 0·1564-norm. *NaOH* zu 800 ccm 0·000625-mol. $CrCl_3$ + 0·1-norm. *KCl*.

ccm *HCl*	*t* Min.	Mol. *NaOH* = *x*	π	ξ	Anmerkung.
0	—	0	0·5603	1·41	Lösung klar.
3·06	25	0·955	0·6374	0·0661	—
3·25	24	1·015	0·6470	0·0449	—
3·47	13	1·08	0·6524	0·0362	—
4·05	16	1·26	0·6590	0·0278	Lös. schw. opales.
8·05	20	2·51	0·6812	0·0114	Lösung unklar.

Dissociationsgrad der Salzsäure = 0·916.

Tabelle 21.

0·000625-mol. Hexaquochromichlorid in 0·1-norm. Kaliumchlorid. $t = 17^{\circ}$.

II. Zusatz von 0·1725-norm. *HCl* zu 800 ccm 0·000625-mol. $CrCl_3$ + 0·1-norm. *KCl*, wozu schon 8·05 ccm 0·1564-norm. *NaOH* gesetzt sind.

ccm *HCl*	*t* Min.	Mol *NaOH* = *x*	π	Anmerkung
0	20	2·51	0·6812	Lösung unklar.
3·62	20	1·27	0·6536	Lösung schwach opaleszierend.
4·22	12	1·06	0·6468	Lösung klar.
4·52	13	0·959	0·6346	—
7·30	—	0	0·5559	—

Neuer Zusatz von 3·20 ccm *NaOH* ($x = 1$) gab $\pi = 0{\cdot}6375$.

Tabelle 22.

0·003333-mol. Hexaquochromichlorid in 0·1-norm. Kaliumchlorid. $t = 0^{\circ}$.

I. Zusatz von 0·1564-norm. *NaOH* zu 150 ccm 0·003333-mol. $CrCl_3$ + 0·1-norm. *KCl*.

ccm *NaOH*	*t* Min.	Mol. *NaOH* = *x*	π	ξ
0	—	0	0·5368	2·20
1·00	17	0·313	0·5828	0·311
3·00	22	0·938	0·6405	0·0268
3·20	10	1·00	0·6427	0·0244
5·00	12	1·56	0·6437	0·0234
7·00	26	2·19	0·6504	0·0176

Dissociationsgrad der Salzsäure = 0·914.

Tabelle 23.

0·003333-mol. Hexaquochromichlorid in 0·1-norm. Kaliumchlorid. $t = 0^{\circ}$.

II. Zusatz von 0·1725-norm. *HCl* zu 150 ccm 0·003333-mol. $CrCl_3$ + 0·1-norm. *KCl*, wozu schon 7·00 ccm 0·1564-norm. *NaOH* gesetzt sind.

ccm *HCl*	*t* Min	Mol. *NaOH* = *x*	π
0	26	2·19	0·6504
1·50	8	1·67	0·6427
2·50	5	1·33	0·6393
3·30	13	1·05	0·6362
3·70	22	0·913	0·6350
4·50	12	0·638	0·6104
6·35	4	0	0·5379

11. Zusammenstellung der Resultate.

1. Von basischen Chromiverbindungen existieren zwei scharf getrennte Klassen, die wegen ihrer verschiedenen Reaktionsfähigkeit gegenüber Säuren als offenbar basische und latent basische Salze bezeichnet werden können.

2. Offenbar basische Verbindungen werden in geringer Menge gebildet, wenn Chromisalze in Wasser gelöst werden, in grösserer Menge dagegen, wenn Base zu ihren Lösungen gesetzt wird. Es ist charakteristisch für die offenbar basischen Verbindungen, dass ihre Bildung selbst bei gewöhnlicher Temperatur momentan erfolgt.

3. Das Hexaquochromichlorid ist monomolekular. Ihm entsprechen zwei lösliche, offenbar basische Chromichloride $Cr(OH)Cl_2$ und $Cr(OH)_2Cl$, die ebenfalls monomolekular sind, und weiter ein unlösliches, graugrünes, offenbar basisches Chromihydroxyd, $Cr(OH)_3$. Das Dihydroxochromichlorid, $Cr(OH)_2Cl$, wird doch immer nur in kleiner Menge gebildet, und ein Niederschlag vom offenbar basischen Chromihydroxyd kann nur durch Basenzusatz erhalten werden. Diese offenbar basischen Verbindungen sind Hydroxoverbindungen, d. h. sie enthalten Hydroxyl, welches direkt an das Chromatom geknüpft ist. Ihr Gehalt von Konstitutionswasser kann wahrscheinlicherweise durch die folgenden Formeln angegeben werden:

$$[Cr(H_2O)_5(OH)]Cl_2; \quad [Cr(H_2O)_4(OH)_2]Cl; \quad Cr(H_2O)_3(OH)_3.$$

4. Die Mengen, die von diesen drei Verbindungen gebildet werden, sind durch die folgenden fünf Gleichungen bestimmt (ξ ist die Konzentration freier Säure, μ die atomare Konzentration des Chroms und x die pro Chromatom zugesetzten Äquivalente Base.

$$\frac{Cr(OH)Cl_2}{CrCl_3} \cdot \xi = k_h, \tag{1}$$

$$\frac{Cr(OH)_2Cl}{Cr(OH)Cl_2} \cdot \xi = k_h', \tag{2}$$

$$Cr(OH)_3 = 0, \tag{3}$$

$$CrCl_3 + Cr(OH)Cl_2 + Cr(OH)_2Cl + Cr(OH)_3 = \mu, \tag{4}$$

$$Cr(OH)Cl_2 + 2\,Cr(OH)_2Cl + 3\,Cr(OH)_3 = x\mu + \xi. \tag{5}$$

Wenn dabei $Cr(OH)Cl_2 : \xi^2$ grösser als k_s wird (Übersättigung mit Chromihydroxyd entsprechend), werden die Konzentrationen (mit Hydroxyd in fester Form ausgeschieden) durch die Gleichungen (1), (2), (4), (5) in Verbindung mit der folgenden (6) bestimmt:

$$Cr(OH)_2Cl : \xi^2 = k_s. \tag{6}$$

Die Konstanten in diesen Gleichungen haben folgende Werte, wenn mit dezimillimolaren Konzentrationen gerechnet wird:

	0°	17°	25°
k_h	0·22	0·62	0·98
k_h'	$\leq$ 0·0025[1])	0·0059	—
k_s	36000[1])	10200	

Die Änderung dieser Werte mit der Temperatur gibt uns:

1. die Wärmetönung bei der Reaktion $Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$ zu 21200 g-Kal.; Recoura hat gefunden 20700 g-Kal. durch kalorimetrische Versuche,

2. die Wärmetönung bei der Reaktion $Cr(OH)_2Cl + HCl = Cr(OH)Cl_2 + H_2O$ zu wenigstens 8060 g-Kal.,

3. die Wärmetönung bei der Reaktion $Cr(OH)Cl_2 + HCl = CrCl_3 + H_2O$ zu 9600 g-Kal.; Recoura hat gefunden 8200 g-Kal.

4. Die Werte der Konstanten werden etwas mit der Art und der Menge der gleichzeitig in der Lösung anwesenden Elektrolyte verändert. Z. B. bewirken Kaliumchlorid und Chromichlorid eine Verminderung der ersten Hydrolysenkonstante k_h.

5. Das frisch gefällte Chromihydroxyd ist eine gut definierte chemische Verbindung mit bestimmtem Löslichkeitsprodukt.

$$l(17^0) = 54.10^{-16}; \quad l(0^0) = 4{\cdot}2.10^{-16} \text{ (in dmm-Konz.)}.$$

6. Durch die Gültigkeit dieser Formeln zeigt es sich, dass das Massenwirkungsgesetz in Verbindung mit der elektrolytischen Dissociationstheorie selbst unter recht komplizierten Umständen die richtigen Ausdrücke der Hydrolysenverhältnisse in verdünnten Lösungen geben können.

---

[1]) In 0·1-norm. Kaliumchloridlösung.

Köbenhavn, Chemisches Universitätslaboratorium.

Über die stereochemische Spezifizität der Katalysatoren.

Eine Entgegnung.

Von

L. Rosenthaler.

(Eingegangen am 15. 6. 10.)

In der unter obigem Titel erschienenen interessanten Abhandlung[1]) bespricht Herr Kasimir Fajans auch die von mir entdeckte Bildungsweise des d-Benzaldehydcyanhydrins, die auf der Einwirkung von Emulsin auf Benzaldehyd und Blausäure beruht. Unter Diskussion der von ihm aufgestellten Formel:

$$\frac{C_{x_d}}{C_{x_l}} = \underset{A}{\frac{\underset{\rightarrow}{k_d} k_1 C_{As} + \underset{\rightarrow}{k}}{\underset{\rightarrow}{k_l} k_1 C_{As} + \underset{\rightarrow}{k}}} \cdot \underset{B}{\frac{\underset{\leftarrow}{k_l} k_3 C_{As} + \underset{\leftarrow}{k}}{\underset{\leftarrow}{k_d} k_2 C_{As} + \underset{\leftarrow}{k}}}$$

nimmt er an, dass $\underset{\rightarrow}{k_d} = \underset{\rightarrow}{k_l}$, dass also der synthetische Vorgang praktisch zu einem symmetrischen Produkte führe. Die Asymmetrie des Systems komme dadurch zustande, dass $\underset{\leftarrow}{k_l} k_3$ viel grösser sei als $\underset{\leftarrow}{k_d} k_2$, „dass also die Zersetzung des l-Nitrils in viel stärkerem Masse durch Emulsin beschleunigt wird, als die des d-Nitrils". Dazu habe ich folgendes zu bemerken:

1. Eine derartige Reaktion wäre keine asymmetrische Synthese, sondern eine asymmetrische Spaltung, da es für das Wesen der Reaktion gleichgültig ist, ob der symmetrische Körper, der gespalten wird, erst bei der Reaktion entsteht oder als solcher benutzt wird.

2. Die von Herrn Fajans gegebene Erklärung meiner Nitrilsynthese ist tatsächlich falsch und unhaltbar. Würde die Reaktion in einer asymmetrischen Spaltung des primär gebildeten symmetrischen Nitrils bestehen, so müsste man offenbar auch das d-Nitril erhalten, wenn man Emulsin auf r-Benzaldehydcyanhydrin einwirken lässt. Das ist aber durchaus nicht der Fall, wie Herr Fajans aus der Literatur[2])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 25 (1910).

[2]) Archiv der Pharmazie **247**, 101 (1909).

hätte ersehen können. Schüttelt man das *r*-Benzaldehydcyanhydrin mit Emulsin zusammen, so tritt nach K. Feist, und ich kann dies bestätigen, entweder gar keine optische Aktivität auf, oder nur eine ganz geringe Linksdrehung. *d*-Nitril entsteht also auf diesem Wege nicht. Dieser Umstand macht es zweifellos, dass die von mir beobachtete Bildung des *d*-Nitrils nur auf synthetischem Wege zustande gekommen sein kann. Sie ist eine wirkliche asymmetrische Synthese.

3. Die Behauptung des Herrn Fajans, dass ich mich über die Wirkungsweise der Asymmetrase oder des „dirigierenden" Enzyms nicht geäussert habe, trifft nicht zu. Bereits in meiner ersten Abhandlung über „durch Enzyme bewirkte asymmetrische Synthesen" habe ich folgendes[1]) entwickelt: „Man wird sich vorstellen müssen, dass die Blausäure eine lockere (vielleicht leicht hydrolysierbare) Verbindung mit dem jedenfalls optischaktiven *s*-Emulsin eingeht. An den *HCN*-Rest dieser Verbindung lagert sich dann der Benzaldehyd unter Bildung eines asymmetrischen *C*-Atoms an. Dadurch, dass die Cyanhydrinsynthese an einem optischaktiven Komplex erfolgt, verläuft sie einseitig. Die dadurch dem Benzaldehydcyanhydrin aufgezwungene Konfiguration bleibt auch nach dessen Lostrennung vom optischaktiven Komplex erhalten. Die asymmetrische Synthese würde also in diesem Falle genau nach dem von E. Fischer aufgestellten Schema erfolgen."

---

[1]) Biochem. Zeitschr. 14, 251 (1908).

Strassburg i. E.
Pharmazeutisches Institut der Universität.

Bücherschau.

Die Maxwellsche Theorie und die Hertzschen Schwingungen. Die Telegraphie ohne Draht von H. Poincaré, deutsch von Max Iklé. 199 S. Leipzig, J. A. Barth, 1909. Preis M. 3.20.

Unter den zahlreichen Werken über den Gegenstand kann sich das Buch des französischen Physikers wohl behaupten, da es ausgezeichnet klar geschrieben ist und mit grossem Geschick den vorgesetzten elementaren Standpunkt festhält. Die Übersetzung ist richtig, schliesst sich aber enger dem Original an, als dass sie den Eindruck eines deutschen Buches machen könnte. Der Preis ist anerkennenswert niedrig. *O. W.*

Die Prüfung der Konstruktionsstoffe für den Maschinenbau von Alfred Reichelt (Bibl. der gesamten Technik, 110 Bd.). 233 S. Hannover, M. Jänecke, 1908. Preis M. 3.40.

Obwohl es sich in diesem Büchlein um Fragen der technischen Mechanik handelt, und der Physikochemiker nur in einem kurzen Kapitel über Metallographie zu Worte kommt, so rechtfertigt sich doch ein Hinweis auf dieses kurz und sachgemäss geschriebene Werk auch an dieser Stelle. Denn auch der Chemiker bedarf der hier vermittelten Kenntnisse in sehr vielen Fällen, und es wird ihm willkommen sein, auf das Vorhandensein dieses Werkes hingewiesen zu werden. Es behandelt vorwiegend die Festigkeitseigenschaften der Materialien, das kurze, angehängte Kapitel über Schmiermittel hätte ebensogut fortbleiben können, da es zu kurz ist, um erheblichen Nutzen zu bringen. *W. O.*

Die besonderen Bestimmungen der verschiedenen Patentgesetze über die Patentierung chemischer Erfindungen von D. Landenberger. Selbstverlag 1909.

Der Inhalt des Schriftchens ist durch den Titel gekennzeichnet. Abgesehen von der praktischen Bedeutung für den Erfinder hat die grosse Verschiedenheit der Gesetzgebung auch ein gewisses, nicht geringes Interesse für die vergleichende Volkswirtschaft, ja für die Psychologie der industriellen Nationen. *W. O.*

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von H. Hlasiwetz. Vierzehnte Auflage, durchgesehen und ergänzt von G. Vortmann. 51 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke, 1909. Preis M. 1.—.

Der alte chemische Laboratoriumsfreund unserer österreichischen Kollegen hat bei Gelegenheit der 14. Auflage, der Neuzeit entsprechend, sich in das Ionengewand gehüllt. Es steht ihm sehr gut und hat ihm anscheinend in keiner Weise geschadet. Dass überall -jon und nicht -ion geschrieben wird, kann allenfalls einen Philologen aufregen; der Chemiker ist dagegen immun, oder darf es wenigstens sein. *W. O.*

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.